ZUR

KENNTNIS DER ISONITROKÖRPER.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 20. FEBRUAR 1899

VON

ALBERT VEIT

AUS KARLSRUHE (BADEN).

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1899.

MEINEN

LIEBEN ELTERN

IN

DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *A. Hantzsch* im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt. Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch

für seine gütige Unterstützung bei der Ausarbeitung des mir überlassenen Themas, sowie für sein mir stets in so reichem Masse bezeugtes Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Allgemeiner Teil.

Als *V. Meyer*[1]) im Jahre 1873 die aliphatischen Nitrokohlenwasserstoffe entdeckte, schrieb er ihnen, gemäss ihrer Entstehung, ihren Reduktions- und Spaltungsprodukten die allgemeine Formel $R.CH_2NO_2$ zu. Bezüglich der freien Nitrokörper müssen wir dieser Ansicht auch heute noch beipflichten, entgegen mannigfachen anderen Behauptungen, die im Laufe der Zeit über die Konstitution der Nitrokörper aufgestellt, bekämpft und widerlegt worden sind. Für die Salze der Nitroparaffine haben wir dagegen eine von der Struktur der freien Nitrokörper abweichende anzunehmen. Längst schon hatten sich gestützt auf die beim Acetessigester, Malonensäureester, sowie bei den Benzoylketonen gemachten Erfahrungen gewichtige Bedenken gegen die ursprüngliche Annahme *V. Meyer*'s, nämlich einer direkten Acidifizierung der am Kohlenstoff befindlichen Wasserstoffatome, also gegen die Formel $R.CHNaNO_2$, durch Fernwirkung der Nitrogruppe,

[1]) Ann. 171.1.

erhoben, welche auch namentlich durch die Arbeiten *Nef*'s[1]) ihren Ausdruck fanden. Aber erst durch die Entdeckung des Phenylisonitromethans durch *Hantzsch* und *Schultze*[2]) und fast gleichzeitig durch *Hollemann*[3]) wurde die vorausgesehene Isomerie der Nitrokörper nachgewiesen.

Nach der von *Hantzsch* gelegentlich dieser Entdeckung aufgestellten Theorie hat man zu unterscheiden:

1. Echte Nitrokörper $R.CH_2NO_2$ in freiem Zustand im allgemeinen stabil, neutral und nicht direkt salzbildend.

2. Isonitrokörper R.CH:NOOH, in freiem Zustand im allgemeinen labil, sauer, salzbildend und in Form der Salze ausschliesslich vorhanden.

Auf Veranlassung von Professor *Hantzsch* habe ich im Folgenden diese zunächst nur am Phenylnitromethan und dessen p-Bromderivat nachgewiesenen Erscheinungen auf die analog gebauten Nitrokörper übertragen und hierbei namentlich für die Stabilität und Stärke der Isonitroform und den Einfluss verschiedener Gruppen R. auf dieselben nicht unwichtige Aufschlüsse erhalten. Von den bei der systematischen Bearbeitung der Mononitrokörper gewonnenen Gesichtspunkten aus wurden auch einige aliphatische Dinitrokörper in diese Untersuchung einbezogen, und ausserdem der leider erfolglos gebliebene Versuch gemacht, zu entscheiden, welcher

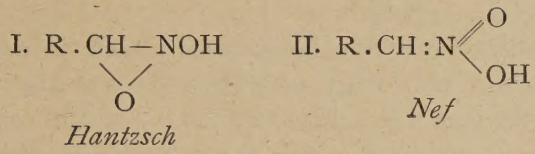
---

[1]) 280.263.

[2]) Ber. 29.699.

[3]) Rec. d. tr. ch. 14.

der beiden möglichen Strukturformeln (I und II) die Isonitrokörper R.CH:NOOH entsprechen:



Hantzsch *Nef*

Über die Existenz und Isolierbarkeit der Isonitrokörper.

A. Nitroparaffine.

Bei diesen einfachsten Repräsentanten der zu untersuchenden Körperklasse waren allerdings die Verhältnisse einer Aufdeckung der Isomerie wesentlich ungünstiger als beim Phenylnitromethan; die schon von *Hantzsch* und *Schultze* auf Grund vorläufiger Versuche ausgesprochene Vermutung geringer Stabilität der Isonitroparaffine wird durch vorliegende Untersuchung bestätigt und findet ihre Erklärung in dem Einfluss der positiven Alkylgruppe. Es musste demnach zunächst die Existenz der Isonitroparaffine einwurfsfrei nachgewiesen werden, da der schon von *Nef*[1]) versuchte Beweis wegen seiner negativen Natur und auch wegen der Art seiner Ausführung als ein wenig glücklicher bezeichnet werden muss. *Nef* behauptet: „Ein Beweis für die andere Konstitution der Salze ist, dass dieselben sich unter keiner Bedingung glatt in Nitroparaffine zurückführen lassen, und dass aus der wässrigen, verdünnten Lösung der Salze durch kalte, verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure keine Spur des Nitro-

[1]) Anm. 280.263.

paraffins regeneriert wird, sondern eine mehr oder minder glatte Spaltung in Stickoxydul und Aldehyd, resp. Keton erfolgt".

Allein dieser Satz ist in dieser allgemeinen Form wenigstens unbedingt unrichtig, da sich nicht nur nach späteren Versuchen *V. Meyers*[1]) 57 % sondern nach den meinigen sogar 100 % des Nitroparaffins aus dem Natriumsalz durch Zersetzen mit Säuren regenerieren lassen. Titriert man eine $^1/_{10}$ normale Nitroäthan- oder Nitromethanbaryumlösung mit $^1/_{10}$ normaler Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in der Art, dass man aus einer Bürette die Säure vorsichtig zu einem abgemessenen Volum der Salzlösung hinzufliessen lässt, so werden äquivalente Mengen beider Lösungen verbraucht, ohne dass sich auch nur eine Spur von Stickoxydul oder Aldehyd nachweisen liesse. Dieser Widerspruch erklärt sich, wie auch schon *V. Meyer* hervorhob, aus der Arbeitsweise *Nefs*. Allein auch *V. Meyer* konnte andrerseits eine befriedigende Erklärung der Ursache dieser abweichenden Resultate nicht geben, da eben zur Zeit dieser Kontroverse die Isonitrokörper noch nicht bekannt waren. Jetzt dagegen nach Isolierung und Untersuchung des Phenylisonitromethans erscheint es durchaus begreiflich, dass unter den *Nef*'schen Arbeitsbedingungen (Eintragen des Natrium-Salzes in den 8 fachen Überschuss starker Säure) die primär gebildeten freien Isonitrokörper, bei ihrer grossen Neigung durch Säuren in Aldehyd und Oxyde des Stickstoffs zu zerfallen, sich total

[1]) Ber. 28.202.

zersetzen müssen, ehe sie sich zu den beständigen echten Nitroparaffinen isomerisieren können. Beweiskraft kann dem *Nef*'schen Versuch aber schon deshalb nicht zugesprochen werden, weil eben auch echte Nitrokörper unter dem Einfluss überschüssiger starker Säuren zersetzt werden.

Einen unanfechtbaren Nachweis der Existenz der Isonitroparaffine zu erbringen und damit die Kontroverse zwischen *Nef* und *V. Meyer* zu einem thatsächlichen, den Folgerungen des ersteren entsprechenden Abschluss zu führen, gelingt jedoch vermittelst der folgenden z. T. auch durch *Hantzsch* beim Phenylisonitromethan schon verwandten Methoden.

a) Als ein äusserst wichtiges diagnostisches Merkmal für die Anwesenheit von Isonitrokörpern dient zunächst die Eisenchlorid-Reaktion, welche hier, wie schon bei der Isolierung der tautomeren Ketone und Ester von *Claisen* und *W. Wislicenus* unschätzbare Dienste leistet. Denn während die echten Nitroparaffine gegen Eisenchlorid in wässriger wie in alkoholischer Lösung vollkommen unempfindlich sind, tritt nicht nur bei allen Nitroparaffinsalzen eine prachtvoll blutrote Färbung auf, sondern auch, allerdings mehr oder minder ephemer, bei vorsichtigem Zusatz der berechneten Säuremenge zu diesen Isonitroparaffinsalzen; diese Färbung, deren Dauer von der Stärke der Säure, der Temperatur und der Natur des Isonitrokörpers abzuhängen scheint, bleibt jedenfalls solange bestehen, als noch freier, nicht isomerisierter Isonitrokörper in der Lösung vorhanden ist. Die Eisenchlorid-Reaktion erweist sich also als ein scharfer Indikator für die

labile Isonitroform ebenso, wie sie als ein solcher bei der Enolform bereits bekannt ist.

b) Ein zweiter Beweis für die Existenz der Isonitroform liegt in dem Verhalten der Salzlösungen bei der Titration mit Säuren. Setzt man nämlich denselben als Indikator Lackmus oder Methylorange zu, so tritt der charakteristische Säureumschlag bereits nach Zufügung der ersten Tropfen der Mineralsäure auf, verschwindet aber nach einigem Stehen, wird durch erneuten Säurezusatz wieder hervorgerufen, um aufs neue bei einigem Digerieren der alkalischen Reaktion Platz zu machen, und diese Erscheinung wiederholt sich solange, bis gerade auf ein Molekül des Isonitrosalzes ein Äquivalent Säure hinzugefügt ist. Bei der völligen Abwesenheit von saurenSpaltungsprodukten, namentlich von salpetriger Säure kann dieser Vorgang nur so gedeutet werden, dass aus der Salzlösung durch die zugefügte Säure zunächst das freie Isonitroparaffin abgeschieden wird, welches als die dem Salz zugehörige Säure auch sauer reagiert, sich aber allmählich in das neutrale echte Nitroparaffin verwandelt. Diese Ansicht wird durch eine dritte Methode, die schon für den Nachweis der Isomerie beim Phenylnitromethan diente [1]), besonders deutlich dokumentiert, nämlich durch

c) Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit nach der *Kohlrausch-Ostwald'schen* Methode.

Wären die echten Nitroparaffine, wie *V. Meyer* meinte, Säuren, und leiteten sich von ihnen die Salze ab, so müssten sie in wässriger Lösung wenigstens in deutlich wahrnehmbarer Menge in Jonen dissoziiert

[1]) Ber. 29.2254.

sein; dies ist nicht der Fall. Auch die echten Nitroparaffine sind, wie das echte Phenylnitromethan Nichtleiter, also keine Säuren. Demnach wird sich, namentlich beim Arbeiten bei tiefer Temperatur mittelst der Leitfähigkeit feststellen lassen, dass zur Salzbildung, d. h. zur Umwandlung der nicht salzbildenden normalen in die salzbildende Isoform eine direkt zu beobachtende Zeit erforderlich ist. Denn erfolgt die Salzbildung bei der Vermischung des echten Nitrokörpers mit der Natronlauge nicht augenblicklich, so muss in Folge des anfänglich noch vorhandenen freien Natrons, bezw. der sehr gut leitenden OH-Jonen, die anfänglich zu hoch gefundene Leitfähigkeit allmählich herabgehen und erst nach messbarer Zeit einen konstanten Wert erreichen, welcher alsdann dem Natriumsalz des betreffenden Isonitrokörpers wirklich zuzusprechen ist.

$R.CH_2NO_2 + NaOH \longrightarrow R.CH{:}NOOH + NaOH \longrightarrow$

Leitfähigkeit der Natronlauge $\longrightarrow$ Übergangszustand $\longrightarrow$

$\longrightarrow R.CH{:}NOONa + HOH$

$\longrightarrow$ Leitfähigkeit des Isonitrosalzes.

Dabei wird die zur Erreichung eines konstanten Wertes nötige Zeit, sowie die Grösse der Differenz zwischen dem Anfangs- und Endwert von μ von der Temperatur abhängen, bei welcher die Versuche angestellt werden.

Dieser Gedankengang, und damit auch die für denselben gemachte Voraussetzung der Existenz einer Isomerie hat sich auch bei den Nitroparaffinen völlig bestätigt und damit das vorübergehende Vorhandensein einer salzbildenden, sauren, labilen Nebenorm ausser Zweifel gestellt. Zur Veranschaulichung

des Gesagten mögen hier die Ergebnisse zweier Versuche mit Nitroäthan und Natronlauge zusammengestellt werden.

Temperatur	Anfangswert und Endwert von μ		Isomerisationszeit
0^0	81.9	41.5	45 Minuten
25^0	95.6	82.1	4 „

Aehnliche Erwägungen gelten natürlich auch für die Rückisomerisation der echten Nitrokörper aus den so gebildeten Salzlösungen. Durch Zusatz äquivalenter Mengen Salzsäure zur Lösung des Isonitroparaffinnatriums werden ausser den Na-Cl-Jonen auch noch die Jonen des Isonitrokörpers gebildet werden; durch dessen allmählich erfolgende Isomerisation zu neutralem, echtem Nitrokörper muss eine auch hier anfänglich zu hoch gefundene Leitfähigkeit nach messbarer Zeit erst auf den Wert des Chlornatriums zurückgehen.

$$R.CH{:}NOONa + HCl \longrightarrow \underset{\text{leitend}}{R.CH{:}NOOH} + NaCl \longrightarrow R.CH_2NO_2 + \underset{\text{Wert des NaCl.}}{\underset{\text{nicht leitend}}{NaCl}}$$

Wenn hier der beobachtete Rückgang der Leitfähigkeitswerte nicht so gross ist, als bei der Salzbildung, so erklärt sich dies aus der noch später zu besprechenden, leider nicht direkt messbaren schwach sauren Natur, d. h. geringen Leitfähigkeit der Isonitroparaffine. Andrerseits beweist die Länge der zur Erreichung des Endwerts nötigen Zeit, dass in der wässrigen Lösung die Isonitroform ziemlich haltbar ist, nicht etwa nur verschwindend kurze Zeit existiert.

Versuch mit Nitroäthanbaryum:

Temperatur	Anfangswerth und	Endwerth von μ	Isomerisationszeit
0^0	72.1	60.2	48 Stunden

Immerhin gelang es nicht, die Isonitroparaffine zu isolieren; ihre Labilität im Verein mit ihrer grossen Wasserlöslichkeit spottete aller dahingehenden Versuche. Die für das Nitroäthan gegebene Ableitung gilt in gleicher Weise auch für das Nitromethan, dessen bei weitem grössere Empfindlichkeit in der Isoform jedoch hervorgehoben werden muss. Isonitromethan lagert sich nicht nur in verhältnismässig sehr kurzer Zeit in den echten Nitrokörper um, sondern fällt auch, namentlich unter dem Einfluss von Alkalien, leicht einer noch näher zu besprechenden Zersplitterung anheim.

B. Aromatische Nitrokörper.

Wesentlich günstiger gestalten sich aber bekanntlich die Isolierungsbedingungen, wenn in das Molekül statt der positiven Alkylgruppe die negative Phenylgruppe oder deren Abkömmlinge eintreten. Dann kann, wie *Hantzsch* und *Schultze*[1]) gezeigt haben, die labile Isonitroform direkt durch Mineralsäuren ausgefällt werden, wobei auch neben ihrer grösseren Stabilität jedenfalls ihre geringe Löslichkeit und ihr fester Aggregatzustand die Untersuchung und Isolierung erleichtern.

Durch die Möglichkeit der Erfassung beider Formen gelang es mir hier im Verhalten gegen Ammoniak ein neues Merkmal zur Unterscheidung

[1]) loc. cit.

derselben aufzufinden, das auch für andere Nitrokörper eine diagnostische Bedeutung besitzt. Ächtes Phenylnitromethan vermag als neutraler Körper in ätherischer Lösung mit trockenem Ammoniak kein Ammoniumsalz zu bilden, während ein solches aus einer Lösung von Phenylisonitromethan augenblicklich ausfällt. Die Unfähigkeit der echten Nitroparaffine Ammoniumsalze zu bilden, steht mit diesem Resultat in bester Übereinstimmung. Dieses verschiedene Verhalten ist recht begreiflich, da die echten Nitrokörper, wie die Leitfähigkeit lehrt, neutral und damit zur Salzbildung nicht befähigt sind; eine Umwandlung der echten Nitrokörper in Isonitrokörper findet aber meist nur bei Anwesenheit von Hydroxyl-Jonen statt, ist demnach bei Anwendung sorgfältig getrockneten Ammoniaks in vielen Fällen ausgeschlossen. Wässriges Ammoniak scheidet dementsprechend auch die Ammoniumsalze aus den echten Nitrokörpern aus, nachdem es sie zuvor in die isomere, salzbildende Form verwandelt hat.

Bemerkenswert ist, dass von den beiden neuuntersuchten Abkömmlingen des Phenylnitromethans, das p-Nitrophenylnitromethan $NO_2 . C_6H_4 . CH_2NO_2$ ganz diesem, das Phenylmonobromnitromethan $C_6H_5 - CHBrNO_2$ aber viel mehr den Nitroparaffinen sich anschliesst. Den Grund dieser Verschiedenheit werden wir bald in dem Einfluss der Substitution kennen lernen.

C. Nitroketone.

Die grössere Stabilität der aromatischen Isonitrokörper dürfte z. T. dadurch veranlasst sein, dass negativere Gruppen die Existenz der Isonitroform

begünstigen. Diese Vermutung findet eine Stütze in den Untersuchungen *Hollemann*'s, welcher die schon längst bekannte Nitrobarbitursäure

$$CO<\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}>CH_2.NO_2$$

als Isonitrokörper erkannte, dessen normale Form nicht existenzfähig zu sein scheint. Hier muss diese merkwürdige Thatsache dem Einfluss der beiden der Isonitrogruppe benachbarten stark sauren Carbonylgruppen zugeschrieben werden; genügt doch schon die Einführung einer Carbonylgruppe in das Molekül der echten Nitrokörper, um die Stabilitätsverhältnisse umzukehren, wie sich dies bei den Nitroketonen des Herrn *Lucas* erwiesen hat. Das Nitroaceton $CH_3CO.CH_2NO_2$ und deutlicher noch das ω-Nitroacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2NO_2$ charakterisieren sich namentlich zufolge meiner Leitfähigkeitsversuche als echte Isonitrokörper, von denen die normale Form überhaupt nicht darstellbar oder doch zum mindesten ausserordentlich labil (Nitroaceton) zu sein scheint. Diese Verhältnisse decken sich so vollkommen mit den von *Hollemann* bei der Nitrobarbitursäure beobachteten, dass der Gedanke naheliegt, die α-Nitroketone, d. h. die Körper der Konfiguration — $CO.CH_2NO_2$ — vermöchten in der Regel nur als Isonitrokörper zu existieren [1]).

D. Dinitrokörper.

Sehr eigentümliche Verhältnisse ergaben sich bei der Untersuchung des Dinitromethans und Di-

[1]) Eine genauere Beschreibung der beiden von mir geleiteten Nitroketone wird demnächst von deren Darsteller, Herrn Lucas, gegeben werden.

nitroaethans, welche als Vertreter der Dinitroparaffine in den Kreis vorliegender Arbeit einbezogen wurden. Gemäss ihrer sonstigen Analogie mit den Mononitroparaffinen hätte man ja höchstens eine geringe graduelle Verschiedenheit ihrer Isoform von derjenigen der Mononitrokörper erwarten sollen. Aber es zeigt sich zunächst, dass die Eisenchloridreaktion bei beiden Dinitrokörpern selbst in der Form ihrer Salze nicht eintritt; diese zum Nachweis der Isoform bei den Mononitrokörpern verwandte Reaktion kann also auch nicht zur Diagnose ephemer erzeugter, freier Isodinitrokörper dienen. Hier mussten deshalb die quantitativen Methoden der Titrationsversuche und namentlich der elektrischen Leitfähigkeit das mangelnde qualitative Reagens ersetzen. Die Dinitroparaffinsalze, bekanntlich sehr beständige, gelbe Substanzen reagieren in wässriger Lösung neutral, d. h. sind nicht hydrolytisch gespalten und können sich also auch von keiner sehr schwachen Säure ableiten. Zersetzt man jedoch eine Lösung des Dinitroäthankaliums mit der äquivalenten Menge Salzsäure, so erreicht man schon bei o^0 in sehr kurzer Zeit einen Wert, welcher demjenigen des Chlorkaliums bei dieser Temperatur und Verdünnung nahe entspricht.

Freies Dinitroäthan reagiert also neutral, ist ein Nichtleiter und im Gegensatz zu den bisherigen Literaturangaben überhaupt keine Säure; die Salze müssen sich daher von einer isomeren sauren Form, dem Isodinitroaethan ableiten. Ein Erfassen dieses Isomeren ist allerdings vollkommen ausgeschlossen, da die Uebergänge zwischen dem echten Dinitro-

körper und den Salzen des Isodinitrokörpers so rasch erfolgen, dass sie selbst nach der elektrischen Methode kaum wahrzunehmen sind. Bemerkenswerth ist jedoch, und zwar besonders für die immer noch vorhandenen Anhänger der Ansicht, dass die Wasserstoffatome der Methylengruppe durch benachbarte saure Gruppen acidifiziert werden können, die Thatsache, dass der Körper

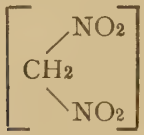
$$CH_3 . CH{<}^{NO_2}_{NO_2}$$

welcher doch zwei stärkst saure Nitrogruppen enthält, an sich völlig neutral ist, der Uebergang in die saure Natur erst durch die Umstellung in die hydroxylhaltige Isoform ermöglicht wird.

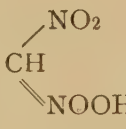
Anders liegen die Verhältnisse beim Dinitromethan; die Salze desselben sind bekanntlich denen des Dinitroäthans in allem, namentlich auch hinsichtlich ihrer neutralen Reaktion ganz ähnlich. Allein zufolge der Leitfähigkeitsversuche erweist sich das Dinitromethan, gleichgiltig ob es in freiem Zustand vorlag oder aus seinem Kalium- bzw. Silbersalz durch die äquivalente Menge Salzsäure freigemacht, sofort gemessen wurde, mindestens in wässriger Lösung als eine Säure von nicht unbeträchtlicher Stärke; es gelingt nicht die isomere neutrale Form zu erhalten.

Die hierfür nächstliegende Erklärung, dass das Dinitromethan analog dem Nitroacetophenon und der Dilitursäure ausschliesslich in Form des Isonitrokörpers existiert, wird gestützt durch eine demnächst von anderer Seite zu veröffentlichende Untersuchung

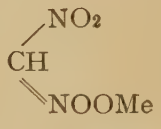
über das Trinitromethan. Hiernach beständen beim Dinitromethan und Dinitroäthan folgende Verhältnisse:



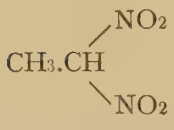
Ächtes Dinitromethan unbekannt



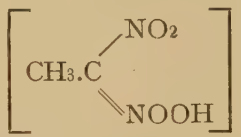
Freies Isodinitromethan allein beständig



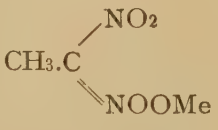
Isodinitromethansalze.



Ächtes freies Dinitroäthan allein beständig



Isodinitroäthan unbekannt



Isodinitroäthansalze.

Als sehr auffällig muss jedoch hierbei bezeichnet werden, dass durch die Einführung einer Methylgruppe die Stabilitätsverhältnisse eine vollkommene Umkehrung erfahren, die Existenzfähigkeit der Isodinitrokörper in freiem Zustand vollkommen vernichtet wird[1]), um so mehr als etwas Analoges bei den freien Mononitrokörpern nicht eintritt; dergleichen grosse Unterschiede zwischen dem Nitromethan und dem Nitroäthan bestehen nicht.

) Der oben hervorgehobene Einfluss der Methylgruppe, der aus dem sauren Dinitromethan indifferentes Dinitroäthan erzeugt, ist jedenfalls unter die neuerdings mit Vorliebe als „sterische“ oder „dynamische“ Hemmung der Alkoholradikale bezeichneten Erscheinungen zu rubrizieren. wie sie bei den Oximen, Alkylbenzoesäuren u. s. w. beobachtet worden sind. Doch will es mir scheinen, dass in diesen Worten die Gefahr eines gewissen Missbrauchs enthalten sei, weil es an jeder bestimmten Vorstellung über die Art und Ursache dieser sterischen bezw. dynamischen Hinderung fehlt.

Die Möglichkeit, dass das Dinitromethan eine von den andern Dinitrokörpern ganz abweichende Strukturformel besitzt, ist also vorhanden, wenn auch eine derartige Ausnahmestellung weder durch das Verhalten der Salze, noch auch in Rücksicht auf das Trinitromethan, zunächst einen besonderen Grad der Wahrscheinlichkeit besitzt.

Stabilitätsverhältnisse zwischen Nitro- und Isonitrokörpern.

Sieht man von dem merkwürdigen Verhalten der Dinitrokörper ab, so gelangt man für die Mononitrokörper leicht zur Erkenntnis folgender Gesetzmässigkeit: *Es existiert eine Stabilitätsreihe für die freien Isonitrokörper, welche mit den unbeständigsten Isonitroparaffinen beginnt, über das mässig stabile Phenylisonitromethan zu den Isonitroketonen führt, die überhaupt nur als Isonitrokörper bekannt sind;* in diese Reihe lassen sich auch alle bis jetzt untersuchten Mononitrokörper einreihen, wenn man als gemeinsamen Gesichtspunkt die Natur des in den Isonitrokörpern R.CH:NOOH enthaltenen Radikals R annimmt. Wird R durch Methyl oder allgemein durch Alkyl vertreten, so ist die Stabilität der Isonitroform sehr gering, ihre Isomerisationsgeschwindigkeit zur normalen Form aber sehr gross. Nebenbei bemerkt würde das Isodinitroäthan an die Spitze der Reihe zu stellen sein, da es sich mit so grosser Geschwindigkeit zum echten Dinitroäthan umwandelt, dass die Isoform nicht einmal vorübergehend nachweisbar ist. Tritt an Stelle des Alkyls in den Verbindungen vom Typus R.CH:NOOH die Phenyl-

gruppe oder ihre Abkömmlinge, so stellen die entstehenden Isonitrokörper zwar immer noch die labile Form dar, sind jedoch wenigstens als solche isolierbar und halten sich in diesem Zustand mehr oder minder lang. Und von den aromatischen Isonitrokörpern führt uns unsere Stabilitätswanderungzu den Isonitroketonen $R.CO.CH_2NO_2$, welche überhaupt nur in der Gruppierung $R.CO.CH:NOOH$ existenzfähig zu sein scheinen.

So ergiebt sich denn als Stabilitätsregel für die Monoisonitrokörper der Satz: *Zunehmende Negativität der Gruppe R — vergrössert die Stabilität der Isonitrokörper, und, natürlich auch umgekehrt, zunehmende Positivität die der echten Nitrokörper.*

Dazu kommt als eine zugehörige Nebenregel: Durch Einführung von Brom in das Alkyl wird die Stabilität vermindert, durch Einführung in das Phenyl vermehrt; im ersteren Falle geht ausserdem mit der vergrösserten Isomerisationsgeschwindigkeit die vergrösserte Zersetzungstendenz Hand in Hand. Durch Einführung negativerer Gruppen in den Phenylrest wird die Stabilität der Isonitroform vermehrt.

Wie schon *Hantzsch* und *Schultze*[1]) fanden, ist p-Bromphenylisonitromethan haltbarer als das ursprüngliche Phenylisonitromethan und zufolge meinen Versuchen behält das p-Nitrophenylisonitromethan seine Eisenchloridreaktion unter günstigen Bedingungen tagelang bei.

---

[1]) Ber. 29. 2251.

Der stabilisierende Einfluss des Phenyls wird dagegen vollkommen paralysiert durch Einführung von Brom in die Seitenkette; Monobromphenylisonitromethan $C_6H_5CBr:NOOH$ ist ebenso labil und zersetzlich, wie die bromierten Nitromethane, seine Salze spalten spontan Bromnatrium ab, und der Isonitrokörper selbst lagert sich nach dem Freimachen sofort in den normalen Nitrokörper um, wobei er teilweise unter Abscheidung von salpetriger Säure zerfällt. Demnach ergiebt sich unter Berücksichtigung aller bis jetzt untersuchten Isonitrokörper für die Wirksamkeit der Gruppe R — bei den Nitrokörpern von der Form $R.CH_2NO_2$ folgende Stabilitätsskala, die mit denjenigen Gliedern beginnt, welche der normalen Form $R.CH_2NO_2$ am günstigsten sind, und mit denen schliesst, bei welchen ausschliesslich die Isonitroform $R.CH:NOOH$ vorhanden ist:

$C_nH_{2n}Br-$, $C_nH_{2n+1}-$, $C_6H_5.CBr-$, C_6H_5-, C_6H_4Br, $C_6H_4NO_2-$, CH_3CO-, C_6H_5CO-,

$$\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>\!CH-.$$

Ein Analogon findet diese Stabilitätsreihe bei den Oximen, die in ihrem Bau auch eine gewisse Ähnlichkeit mit den Isonitrokörpern aufweisen.

$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C:NOH$	$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C:NOOH$
Oxime	Isonitrokörper.

Während die Oxime bekanntlich in zwei stereoisomeren Formen existieren, ist die für die Isonitrokörper eigentlich auch vorauszusehende Stereoisomerie bis jetzt noch nicht aufgefunden worden. Viel-

leicht beruht dieser Mangel nur auf einer ausserordentlich grossen Labilität der stereoisomeren Nebenform der an sich meist schon ziemlich labilen Isonitrokörper, wie dies durch folgende Formeln zum Ausdruck gebracht werden kann.

Stabil als Isonitrokörper Labil als Isonitrokörper Echter Nitrokörper

wobei sich dann eigentlich die Auffassung der Form 2 als Übergangsphase bei der Umlagerung der Isonitrokörper (1) in Nitrokörper (3) und auch umgekehrt von selbst ergiebt.

Allgemeine Eigenschaften der Isonitrokörper.

Die im Vorstehenden erläuterten Stabilitätsverhältnisse der Isonitrokörper finden ihren Ausdruck auch in den allgemeinen Eigenschaften derselben, von denen als die wichtigsten die Lösungsverhältnisse und die Säurenatur hier behandelt werden sollen.

Zuvor jedoch muss zu der von *Hollemann*[1]) behaupteten intensiven Färbung der Isonitrokörper und ihrer Salze berichtigend darauf hingewiesen werden, dass die Isonitroparaffinsalze, das Phenylisonitromethan, das p-Bromphenylisonitromethan, das Isonitroacetophenon, sowie ihre Natriumsalze durchaus ungefärbte Körper darstellen. Die Eigenschaft intensiver Färbung dürfte demnach für die einzelnen Isonitrokörper, und zwar namentlich Polynitrokörper,

[1]) Rec. d. tr. ch. 16, 162.

eine spezifische, durch andere Ursachen bedingte sein. (Dies war deshalb hervorzuheben, weil die obige Angabe in ein Referat der Zeitschrift für physikalische Chemie[1]) übergegangen ist.)

Eine allgemeine Eigenschaft der Isonitrokörper dagegen ist ihre im Vergleich mit den Nitrokörpern weit grössere Löslichkeit in Wasser. Nach meinen Versuchen sind Isonitroparaffine in Wasser so leicht löslich, dass sie nicht daraus ausgezogen werden können; in dem Masse als sie sich in konzentrierten Lösungen isomerisieren, werden letztere durch, zufolge ihrer weit geringeren Löslichkeit, ölig abgeschiedene echte Nitrokörper getrübt. Ähnliches gilt für die aromatischen Nitrokörper; hier übersteigt wie Hantzsch und Schultze zuerst beim Phenylisonitromethan und seinem p-Bromderivat nachgewiesen haben, und wie meine Versuche es auch für das p-Nitroderivat bestätigten, die Löslichkeit der Isonitrokörper diejenige der echten Nitrokörper um das Mehrfache, wenn auch die absolute Löslichkeit hinter derjenigen der Isonitroparaffine weit zurückbleibt. Isonitroacetophenon ist allerdings in Wasser ziemlich schwer löslich, wird aber dennoch viel leichter aufgenommen als z. B. Bromacetophenon.

Hierbei kann auch ein Zusammenhang der Wasserlöslichkeit mit der Stabilitätsreihe nicht verkannt werden, da mit der Zunahme der Stabilität der Isonitrokörper eine Abnahme von deren Löslichkeit in Wasser offenbar Hand in Hand geht; zwischen den leicht löslichen, sehr labilen Isonitroparaffinen und

[1]) Zeitschr. f. phys. Ch. 24.526.

dem schwer löslichen allein stabilen Isonitroacetophenon nimmt das Phenylisonitromethan die ihm nach der Stabilitätsreihe zukommende Mittelstellung auch hinsichtlich seiner Wasserlöslichkeit ein.

Ferner besteht, wie *Hantzsch* und *Schultze* [1]) ebenfalls schon beim Phenylisonitromethan gezeigt haben, und meine Versuche für das p-Nitrophenylisonitromethan bestätigen, eine Stabilitätsskala der Isonitrokörper in Lösungsmitteln, welche ihr Minimum beim Wasser und in der Reihenfolge Aethylalkohol, Aether, Benzol, ihr Maximum beim Chloroform hat. Wasser hat also die grösste, Chloroform die geringste umlagernde Tendenz, was ganz den von *W. Wislicenus* [2]) gemachten Beobachtungen über die Wirkung verschiedener Lösungsmittel bei der Umwandlung der labilen Form des Formylphenylessigesters in die stabile entspricht. Die gelegentlich dieser Beobachtung von *W. Wislicenus* ausgesprochene Vermutung eines Zusammenhangs zwischen Umlagerungsgeschwindigkeit und Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel bei tautomeren Verbindungen behält also auch für die Isonitrokörper ihre volle Giltigkeit.

Vergleich der Säurenatur der Isonitrokörper.

Ein direkter Zusammenhang zwischen Beständigkeit und allgemeinen Eigenschaften der Isonitrokörper scheint auch hinsichtlich ihrer Säurenatur zu bestehen. Wie schon hervorgehoben, sind alle echten

---

[1]) loc. cit.

[2]) Ann. 291, 161.

Nitrokörper indifferent gegen Indikatoren und den elektrischen Strom, die Isonitrokörper dagegen reagieren sauer und sind Elektrolyte. Hinsichtlich der Stärke dieser Säuren hat jedoch die systematische Untersuchung recht bemerkenswerte Unterschiede kennen gelehrt. Die Isonitroparaffine, deren grosse Labilität, bezw. Nichtisolierbarkeit, eine elektrische Messung ihrer Stärke leider nicht gestattet, müssen sehr schwache Säuren sein, da ihre Salze alkalisch reagieren, also hydrolytisch gespalten sind. Für das p-Bromphenylisonitromethan ergaben die Messungen von *Davidson*[1]) eine Stärke, die jene der Essigsäure um ein Geringes übertrifft; dementsprechend sind die Salze des Phenylnitromethans und seiner Abkömmlinge vollkommen neutrale Körper. Dasselbe gilt auch für das Isonitroacetophenon, das an Stärke der Benzoesäure gleich, diejenige der aromatischen Isonitrokörper noch überragt. Isonitroparaffine, aromatische Isonitrokörper, Isonitroketone ordnen sich also auch betreffs der Stärke in derselben Reihenfolge wie hinsichtlich der Beständigkeit. Daraus folgt:

Die Stärke der Isonitrosäuren entspricht dem Grade ihrer Stabilität, und zwar mindestens in wässriger Lösung, da die Messung der Stärke nur auf dem Wege der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Lösungen erfolgte. Vielleicht erklärt sich dies, unter Berücksichtigung der Jonentheorie, als eine Folge des Umstandes, dass nur die undissociierten Isonitro-

---

[1]) Ber. 29, 2257.

moleküle, nicht aber ihre Jonen sich in Nitrokörper umzuwandeln vermögen.

Allerdings darf nicht verhehlt werden, dass die angeführte Regel für Dinitrokörper keine vollkommene Giltigkeit besitzt. Ihr würde sich zwar das Isodinitromethan anschliessen, welches das Isonitroacetophenon an Stärke übertrifft, nicht aber das Isodinitroäthan. Denn dieses müsste gemäss der Neutralität und Beständigkeit seiner Salze eine ziemlich starke Säure sein, existiert jedoch in freiem Zustand überhaupt nicht und lässt sich demnach dieser Regel auch nicht unterordnen.

Zersetzung der Isonitrokörper.

A. Durch Alkalien.

Den höchsten Grad ihrer Beständigkeit besitzt die Isonitroform in den Salzen der Nitrokörper, die sich ja, wie bereits früher gezeigt, nur von ihr allein ableiten können. Doch gilt dies nur für den festen Zustand; in wässriger Lösung, d. h. wenn die Salze in ihre Jonen dissoziiert sind, und namentlich in Gegenwart überschüssigen Alkalis, tritt die Labilität der Konfiguration R.CH:NOO — d. i. des Anions, in mehr oder minder grossem Zersetzungsbestreben zu Tage, da eine Umlagerung in die stabile, nichtdissoziierte Form nicht möglich ist. Besonders bedeutend ist dasselbe bei den Salzen des Isonitromethans, das hierin von dem weit beständigeren Isonitroaethan eine ähnliche Verschiedenheit bekundet, wie dieselbe, allerdings tiefergehender und auch in anderer Richtung für das Dinitromethan und das

Dinitroaethan auseinandergesetzt wurde. Schon *V. Meyer*[1]) hat auf die Zersetzlichkeit des Nitromethannatriums in wässriger Lösung aufmerksam gemacht, und die von mir mit verdünnten Nitromethanbaryumlösungen angestellten Versuche lassen als Endprodukte des Zersetzungsvorgangs Ameisensäure, Formaldehyd, bezw. Formoxim, Hydroxylamin und Blausäure erscheinen.

Die Entstehung von Formoxim kann durch eine Zersplitterung des Isonitromethans gleichzeitig nach zwei Richtungen

1. In untersalpetrige Säure und Formaldehyd

$$2CH_2:NOOH \longrightarrow 2H.COH + H_2N_2O_2$$

2. In Hydroxylamin und Ameisensäure unter vorheriger Bildung von Formhydroxamsäure

$$CH_2:NOOH \longrightarrow H.C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown NOH\end{matrix} + H_2O$$

$$\longrightarrow NH_2OH + H.COOH$$

und durch darauffolgende gegenseitige Einwirkung von Hydroxylamin und Formaldehyd befriedigend erklärt werden.

Nach der bekannten Reaktion erklärt sich dann die Bildung der Blausäure durch Abspaltung von Wasser aus dem sekundär gebildeten Formoxim

$$H_2C:NOH = H_2O + HCN.$$

Nicht so durchaus zersplitternd aber immerhin noch spaltend wirkt überschüssige Natronlauge auf Phenylisonitromethansalze, aus denen sie Benzaldehyd und salpetrige Säure erzeugt, sowie auf p-Nitrophenylisonitromethansalze, die sie in salpetrige Säure und

---

[1]) Ann. 171, 34.

ein noch unaufgeklärtes gelbes Kondensationsprodukt überführt; auch Isonitroacetophenonnatrium wird unter Bildung von Benzoesäure zersetzt.

Die überhaupt nicht sehr beständigen Monobromisonitrokörper zerfallen in Form ihrer Salze durch überschüssiges Alkali leicht unter Abspaltung von Bromnatrium.

B. Zersetzung durch Säuren.

Die nach dem Vorausgehenden schon im Verhalten gegen Alkalien erkennbare, in den Molekülen der Isonitrokörper vorhandene Spannung, tritt aufs Schärfste hervor bei der Berührung mit Säuren, d. h. wenn man ihre Salze mit überschüssiger Säure zusammenbringt. Denn während sich die Isonitrokörper durch Wasser meist glatt zu echten Nitrokörpern isomerisieren, werden sie von Säuren, je nach dem Grad der Stärke und des Überschusses derselben, partiell, oder, wie das *Nef*'sche Beispiel zeigt, sogar total zersetzt. Dabei tritt als Spaltstück regelmässig salpetrige Säure, primär vielleicht untersalpetrige Säure, selten Hydroxylamin auf, während andrerseits entweder Aldehyd wie beim Phenylisonitromethan oder die entsprechende Säure wie beim p-Nitrophenylisonitromethan, mitunter wohl auch beide gebildet werden.

1. $2R.CH:NOOH \longrightarrow 2R.CHO + H_2N_2O_2$
$\{+ O_2 = 2HNO_2\}$

2. $R.CH:NOOH + H_2O \longrightarrow R.COOH + NH_2OH.$

Die erstere Richtung scheint nach *Nef*'s Versuchen, der jeweils grosse Mengen von Aldehyd

und Stickoxydul erhielt, bei Anwendung eines Überschusses konzentrierter Mineralsäuren zu überragen; bei Anwendung verdünnter Säuren hätte man dann eine Oxydation von untersalpetriger Säure in salpetrige Säure anzunehmen, wie sie auch von *Hantzsch* und *Kaufmann*[1]) beobachtet ist.

Zu dieser Gruppe von Spaltungen gehört auch die schon von *V. Meyer* beobachtete Thatsache, dass aus den Isonitroparaffinen durch Einwirkung verdünnter Säuren auf deren stark alkalische Lösungen geringe Mengen von Nitrolsäuren gebildet werden; da deren Entstehung nur durch partielle Abspaltung von salpetriger Säure und Einwirkung derselben auf noch unzersetztes Isonitroparaffinsalz erklärt werden kann.

Besonders leicht spaltet sich salpetrige Säure aus den bromierten Nitroparaffinen ab, welch letztere im Gegensatz zu den schon ziemlich unbeständigen Isonitroparaffinen nicht einmal den Zusatz einer äquivalenten Menge verdünnter Säure zu ihren Salzlösungen ertragen können, ohne der Zersetzung anheimzufallen.

Endlich muss hier noch die eigentümliche Einwirkung des Chlors auf Isonitrokörper erwähnt werden, deren Erscheinungen denjenigen bei den weiter unten besprochenen Isocyanatversuchen sehr ähnlich waren. Hierbei tritt nämlich stets eine intensiv himmelblaue Färbung auf, die jedoch im Laufe der Reaktion verschwindet, bezw. über grün in gelb übergeht und einem überaus zersetzlichen Körper zu-

[1]) Ann. 292, 331.

kommen muss, da alle Versuche, desselben habhaft zu werden, scheiterten. Vielleicht liesse sich diese Färbung, besonders in Rücksicht auf die jüngst veröffentlichten *Piloty*'schen[1]) Arbeiten auf die intermediäre Bildung eines Nitrosoalkohols $R.CH\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix}$, und etwa gemäss folgenden Schemas:

$$R.CH\begin{matrix}NOH\\|\\O\end{matrix} \longrightarrow R.CH\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix}$$

einfach auf die Wanderung eines Hydroxylwasserstoffs zurückführen, wodurch zugleich eine Zwischenstufe zwischen Isonitrokörpern und Hydroxamsäuren dargestellt wäre.

$$R.CH\begin{matrix}NOH\\|\\O\end{matrix} \longrightarrow R.CH\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix} \longrightarrow R.C\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix}$$

Ueber die Konstitution der Isonitrokörper.

Bekanntlich kann die Formel R.CH:NOOH der Isonitrokörper in zwei verschiedene Strukturformeln aufgelöst werden:

I. $R.CH{:}N\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$ *Nef.*

II. $R.CH{-}N.OH$ (O) *Hantzsch.*

Eine Entscheidung zu Gunsten einer dieser Formeln konnte nicht herbeigeführt werden, da eine grosse Reihe von zu diesem Zweck mit Phenyliso-

[1]) Ber. 29. 1559. 30. 1656.

cyanat und Phosphorpentachlorid angestellten Versuchen erfolglos blieb. Bei den Phenylisocyanatversuchen ergaben sich statt der erwarteten Isomeren der Isocyansäureäther $R.\underset{\underset{O}{\diagdown\diagup}}{C}=N$, in Übereinstimmung mit dem von *Hollemann*[1]) bei analogen Versuchen mit Nitrobarbitursäure und Dimethylnitrobarbitursäure erhaltenen Resultat, neben rückisomerisiertem Nitrokörper, rote zähe Öle in geringer Ausbeute, die sich von dem bei der Reaktion entstehenden Diphenylharnstoff nicht trennen liessen. Und auch die mit Phosphorpentachlorid wenigstens intermediär erhaltenen Chloride waren so wenig beständig, dass an eine Reindarstellung zum Zweck der Analyse nicht zu denken war.

Die Indifferenz der echten Nitrokörper im Gegensatz zur Reaktionsheftigkeit der Isonitrokörper gegen Phenylisocyanat und Phosphorpentachlorid liefert als einziges Resultat dieser Versuche die erneute Bestätigung der schon von *Hantzsch* und *Schultze* erkannten Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Molekül der Isonitrokörper, und sie kann im Verein mit der Erwägung, dass auch die sogenannten typischen Reaktionen der Nitrokörper nur in alkalischer Lösung verlaufen, eine Stütze bilden für die Vermutung: Die einfachen Umsetzungen der Nitrokörper sind sämtlich der Isonitroform zuzuschreiben.

Die Frage der Konstitution der Isonitrokörper, welche ja auch einigermaassen mit derjenigen der Salpetersäure zusammenhängt, bleibt also zunächst

---

[1]) Rec. d. trav. chim. 16.166.

noch offen; allein gleichviel welcher Strukturformel man den Vorzug giebt, soviel ist wenigstens sicher, dass es heute nicht mehr angängig ist, für die Konstitution der Isonitrosalze die alte Formulierung $R.CHNa.NO_2$ anzuwenden, wie dies von Herrn *Henry* noch in seinen neuesten Veröffentlichungen geschehen ist, dem anscheinend die Publikationen von *Hantzsch* und *Schultze*, sowie von *Hollemann* nicht bekannt geworden sind.

Experimenteller Teil.

Für die Anordnung des experimentellen Materials war die Stabilität der Isoform massgebend; die von den Mononitrokörpern gesonderte Behandlung der aliphatischen Dinitrokörper am Schlusse der Abhandlung rechtfertigt sich durch die bei der Untersuchung zutage getretenen bedeutenden Unterschiede von den Mononitrokörpern. Die Darstellungsweise der Isonitrokörper, gleichgiltig ob nur in Lösung oder auch in fester Form erhalten, war die von *Hantzsch* und *Schultze*[1]) für das Phenylisonitromethan angegebene, d. i. die Zersetzung der Natriumsalze durch verdünnte Säuren; präcisierend mag hier noch bemerkt werden, dass es sich empfiehlt bei niederer Temperatur und mit ziemlich verdünnten Säuren zu arbeiten.

I. Aliphatische primäre Mononitrokörper.

Nitromethan

CH_3NO_2.

Nitromethan wurde nach der von *Preibisch*[2]) verbesserten Kolbe'schen Methode aus monochlor-

[1]) Ber. 29. 699.

[2]) Journ. 8. 316.

essigsaurem Natrium und Natriumnitrit in einer Ausbeute von ca 60% der Theorie erhalten, wenn jeweils nur kleine Mengen (30 g) Monochloressigsäure zur Verwendung gelangten, und das wässrige Kondensat der Wasserdampfdestillation nochmals destilliert wurde, da das Nitromethan in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Das bei der Darstellung erhaltene Produkt war wasserhell und zeigte den richtigen Siedepunkt von 100°—101° C. Der Nitrokörper giebt nicht die für die Isonitrokörper charakteristische Eisenchloridreaktion; dagegen zeigt das aus ihm auf bekannte Weise[2]) dargestellte Natriumsalz sowohl in Substanz als auch in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine ziemlich haltbare rote Färbung. Dieselbe tritt auch, zwar nur schwach und ephemer auf, wenn man die conc. wässrige Lösung des Natriumsalzes bei tiefer Temperatur vorsichtig mit verdünnter Säure neutralisiert und im Momente des Sauerwerdens mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, ein Zeichen, dass in dieser Lösung primär freier Isonitrokörper enthalten ist. Jedoch gelang es nicht, durch Zusatz der äquivalenten Menge Salzsäure zur Natriumsalzlösung, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des getrockneten Aetherextraktes im Vacuum selbst bei 0° das Isonitromethan zu isolieren. Statt seiner wurde rückisomerisiertes Nitromethan erhalten.

---

[2]) V. Meyer Ann. 171. 32.

Leitfähigkeitsversuche [1]).

Aus einer im Glasküglein genau abgewogenen Menge reinsten Nitromethans wurde mit Leitfähigkeitswasser $^1/_{16}$ Normallösung dargestellt, deren Leitfähigkeit bei 0^0 bestimmt, und dann mittelst der aequivalenten Menge $^1/_{16}$ Normal-Barytlösung, welche auf 0^0 vorgekühlt war im Leitfähigkeitsgefäss $^1/_{32}$ Normallösung von $(CH_3NO_2 + Ba(OH)_2)$ dargestellt. Die molekulare Leitfähigkeit wurde durch Ablesungen auf dem Messdraht von Minute zu Minute verfolgt, und sobald für das Baryumsalz ein konstanter Wert erreicht war, durch die äquivalente Menge auf 0^0 abgekühlter $^1/_{16}$ normaler Salzsäure die Rückisomerisation bewirkt.

a) Leitfähigkeit des Nitromethans bei 0^0

$v = 16 \quad w = 1000$ Ohm $\quad \mu = 0{,}1$

nach Abzug des Wasserwertes, d. h. das Nitromethan ist so gut wie nichtleitend.

b) Leitfähigkeit von ($^1/_{16}$ n.$CH_3NO_2 + {}^1/_{16}$ n.$Ba(OH)_2$)

$v = 32 \quad w = 70$ Ohm $\quad t = 0^0$

Zeit in Minuten	a in mm	Molek. Leitfähigkeit
1	527	54.1
2	512	49.8
3	502	48.9

[1]) Bei sämtlichen Leitfähigkeitsversuchen bedeuten: v die Verdünnung, w den Widerstand, μ die molekulare Leitfähigheit, a die beim Schweigen des Telephons auf dem Messdraht abgelesene Teilstrecke und t die Temperatur in Centigraden.

Zeit in Minuten	a in mm	Molek. Leitfähigkeit
4	496	47.8
5	492	47.0
6	489	46.5
7	487	46.1
8	487	
9	487	
15	485	45.7
20	485	
30	485 konst.	

Wie man sieht, zeigt das System (CH_3NO_2 + $Ba(OH)_2$) ein „abnormes Neutralisationsphänomen". Der konstante Endwert des Isonitromethanbaryums stellt sich erst nach einiger Zeit ein, immerhin erfolgt dieser Vorgang, selbst bei 0^0 ziemlich rasch.

c) Leitfähigkeit von ($^1/_{32}$n.CH_2:NOOba[1]) + $^1/_{16}$n.HCl); **Rückisomerisation.**

v = 48 w = 70 Ohm t = 0^0.

Zeit in Minuten	a in mm	Molek. Leitfähigkeit
1	476	66.2
2	465	63.3
3	461	62.3
4	458	61.5
5	458	
10	457	61.3
15	455	
20	455 konst.	60.8

Zur Vervollständigung der Isomerisation wurde hierauf ca. 1 Stunde auf 25^0 erwärmt, und, da die Leitfähigkeit von $BaCl_2$ bei 0^0 nicht bekannt ist, auch bei dieser Temperatur gemessen.

[1]) $ba = \frac{Ba}{2}$

Gefunden:	Berechnet für $v = 48$
$\mu = 111.6$	$\mu = 111.8$

Die vollständig isomerisierte Flüssigkeit reagierte neutral, gab keine Eisenchloridreaktion und enthielt auch keine salpetrige Säure bezw. Nitrolsäure.

Isonitromethan ist nach diesen Versuchen eine schwach leitende Säure, die sich selbst bei 0^0 in wässriger Lösung rasch und glatt in indifferentes Nitromethan zurückverwandelt.

Titrationsversuche.

Eine genau abgewogene Menge, mehrmals destillierten, reinsten Nitromethans wurde in dem entsprechenden Volum einer Barytlösung aufgelöst, welche so eingestellt war, dass auf 10 ccm von ihr 9,13 ccm $^1/_{10}$ normaler Salzsäure zur Neutralisation verbraucht wurden. Diese Nitromethanbaryumlösung zeigte sofort nach der Darstellung intensiv basische Reaktion, enthielt keine salpetrige Säure in gebundenem Zustand und reduzierte nicht ammoniakalische Silberlösung. Eine sofortige Titration mit $^1/_{10}$ normaler Salzsäure erforderte 9.0 ccm bis zum neutralen Punkt, während theoretisch 9.1 ccm nötig waren; als Indikator diente Methylorange. Beim Zufliessen der Säure trat anfangs Rotfärbung des Indikators auf, die jedoch nach kurzer Zeit wieder verschwand, bei jedem erneuten Zufliessenlassen wiederholte sich diese Erscheinung stets aufs Neue, und der anfänglich auftretende Umschlag blieb um so länger bestehen, je mehr Säure bereits zugefügt, d. h. eine je geringere Menge Natriumsalz noch zu zersetzen

blieb. Mit zunehmender Verdünnung in Bezug auf die Jonen des Isonitrosalzes scheint also grössere Stabilität der labilen Konfiguration Hand in Hand zu gehen.

Ein umgekehrt angestellter Versuch, bei welchem nach Vermischen äquivalenter Lösungen von Nitromethanbaryum und Salzsäure etwa eingetretene Zersetzung durch Titration der neugebildeten Säure mittelst Baryt bestimmt werden sollte, ergab gleichfalls nur einen Beweis für die sehr rasch aber vollkommen glatt verlaufende Isomerisation zu normalem, neutralem Nitromethan. Zur dauernden Rotfärbung des als Indikator dienenden Phenolphtaleins waren 0.1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Barytlösung erforderlich, während nur sofort nach dem Vermischen der äquivalenten Lösungen von Salz und Säure ephemere Eisenchloridreaktion sichtbar war. Salpetrige Säure liess sich auch mittelst Jodkaliumstärke nicht nachweisen.

Ganz andere Verhältnisse ergeben sich allerdings bei längerem Stehen der alkalischen Lösung. Schon kurze Zeit nach der Darstellung färbt sich dieselbe schwach gelb, und die Färbung nimmt weiterhin unter Abscheidung schwärzlicher Substanz sogar einen dunkelbraunen Ton an. Dabei lässt sich beim Titrieren mit Säure auf den neutralen Punkt ein stetiger Rückgang des Titers beobachten. Verbraucht wurden auf 10 ccm der Nitromethanbaryumlösung statt 9,1 ccm Salzsäure:

Sofort	9,0	ccm
nach $^1/_2$ Stunde	8,8	„
nach 2 Stunden	7,6	„
nach 4 Stunden	7,2	„
nach 24 Stunden	5,4	„

nach 3 Tagen 4,4 ccm, womit zugleich der konstante Wert erreicht war. Die vorstehend beschriebene braune Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefschwarze Färbung, die sich auch bei der Neutralisation mit Salzsäure noch zeigt (die Färbung einer vergleichsweise dargestellten Formhydroxamsäurelösung war kirschrot). Zur Untersuchung der in der Nitromethanbaryumlösung offenbar gebildeten sauren Zersetzungsprodukte wurden 25 ccm der Lösung vom Titer 4,4 (s. o.) auf 50 ccm verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und mit Wasserdampf solange destilliert, bis das Destillat keine Reduktionswirkung mehr zeigte. Dasselbe war farblos, reagierte schwach sauer und liess durch den Geruch Blausäure erkennen. Letztere war auch, obgleich nur in sehr geringer Menge durch die Berlinerblau- und Rhodaneisenreaktion nachzuweisen. Die Anwesenheit von Formaldehyd bezw. Formoxim und Ameisensäure ergab sich durch Reduktion Fehling'scher Lösung, ammoniakalischer Silberlösung und alkalischem Quecksilberchlorid. Salpetrige Säure war nur spurenweise vorhanden.

Der Rückstand reduzierte noch, enthielt also Hydroxylaminsalz. Blausäure bezw. Formoxim, Hydroxylamin, Formaldehyd oder Ameisensäure sind demnach die Zersetzungsprodukte des Nitromethans in alkalischer Lösung.

Auch gegen überschüssige Säure ist Isonitromethan nicht vollkommen beständig. Fügt man nämlich zu einer konzentrierten Lösung von Isonitromethannatrium vorsichtig Säure hinzu, so tritt im Momente des Neutralwerdens eine intensive Rot-

färbung auf, die durch überschüssige Säure verschwindet, jedoch beim Zusatz von Natronlauge wieder zum Vorschein kommt. Dieselbe ist auf die labile Methylnitrolsäure zurückzuführen, deren Entstehung sich durch Anlagerung von teilweise abgespaltener salpetriger Säure an noch unverändertes Natriumsalz erklärt.

2. Monobromnitromethan

CH_2BrNO_2

wurde nach *Scholl's*[1]) Angaben aus Nitromethannatrium und Brom in guter Ausbeute als schwach gelbliches, intensiv riechendes Öl vom Siedepunkt 145°—146° C. erhalten. Dasselbe wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt und ist entgegen den Literaturangaben[2]) in Wasser erheblich löslich. Aus der absolut alkoholischen Lösung des Monobromnitromethans fällt mit absolut wasserfreiem 5%igem Natriumäthylat das gelbliche Natriumsalz des Isonitrokörpers aus, welches die Eisenchloridreaktion deutlich zeigt. Mit verdünnten Säuren wird daraus Monobromnitromethan regeneriert unter ephemerem Auftreten der Eisenchloridreaktion beim neutralen Punkt. Bemerkenswert ist die intensive Rotfärbung, welche bei der Darstellung des Natriumsalzes mit methylalkoholischer Natronlauge auftritt. Aus dieser roten Lösung, welche möglicherweise ein Additionsprodukt von Natriumalkoholat mit dem Nitrokörper enthält, wie solche ja bisweilen auftreten[3]), fällt jedoch stets das

[1]) Ber. 29. 1822.
[2]) Beilstein I, S. 203.
[3]) Hilland, Inauguraldissertation, Würzburg 1898.

gelbe Salz Monobromnitromethannatrium aus; ein Zwischenprodukt konnte selbst bei — 20° C. nicht erhalten werden. Die Mutterlaugen blieben rot bis zur Zersetzung, die unter Gasentwickelung und Abscheidung von Bromnatrium verlief. Durch Eisessig wurde die rote Farbe der Lösung in eine gelbe verwandelt.

Leitfähigkeitsversuche.

Dieselben wurden angestellt mit einer aus reinstem, mehrmals destilliertem Monobromnitromethan und Leitfähigkeitswasser dargestellten $^1/_{32}$ Normallösung.

Leitfähigkeit von Monobromnitromethan.

$v = 32$ $\mu = 0.1$ nach Abzug der Leitfähigkeit des Wassers.

Daraus ergiebt sich, dass auch Monobromnitromethan keine Säure ist, dass also auch Brom in das nicht saure Nitromethan eingeführt, an sich nicht sauer macht.

Der Versuch zur Darstellung des Baryumsalzes ergab einen Endwert von

$$\mu = 43.3,$$

der jedoch aus weiter unten zu erörternden Gründen vielleicht nicht der wirkliche Wert des Baryumsalzes ist, obwohl er nur um zwei Einheiten von dem des Baryumnitromethans abweicht.

Jedenfalls verläuft der umgekehrte Prozess, Rückbildung des Monobromnitromethans nur unter erheblicher Zersetzung; denn nach Zusatz der berechneten Menge Salzsäure ergab sich:

$$\mu = 176.6$$

während für $BaCl_2$ $\mu_{96} = 115.7$ beträgt.

Die Lösung roch nach Monobromnitromethan, gab keine Eisenchloridreaktion, reagierte aber deutlich sauer und enthielt salpetrige Säure in reichlicher Menge; aus dieser letzteren Thatsache erklärt sich der zu hoch gefundene Endwert.

Titrationsversuche.

Lässt man zu einem abgemessenen Volum $^1/_{32}$ normaler Monobromnitromethanlösung allmählich $^1/_{32}$ Normal-Barytlösung zufliessen, so färbt sich nach Zusatz der Hälfte der zur Salzbildung nötigen Barytlösung die Flüssigkeit intensiv braun. Sie reagiert dann neutral gegen Lackmus, giebt keine Eisenchloridreaktion, reduziert beim Erhitzen ammoniakalische Silberlösung und scheidet auf Zusatz von Essigsäure aus Jodkaliumstärke Jod ab. Benützt man hingegen bei dieser Titration Phenolphtalein als Indikator, so tritt Braunfärbung nicht ein, die auf den neutralen Punkt titrierte Lösung giebt die Eisenchloridreaktion, ist geruchlos und enthält keine gebundene salpetrige Säure.

Die durch Barytlösung braungefärbte Lösung enthielt noch Ausgangsmaterial, aber auch Spaltungsprodukte, wie salpetrige Säure und Bromwasserstoff, und beweist, dass durch die Einführung von Brom in aliphatische Nitrokörper die Isonitroform ausserordentlich leicht zersetzlich wird.

Das ziemlich unbeständige Natriumsalz des Monobromisonitromethans wurde nach *Scholl*'s [1])

[1]) In der oben citierten Abhandlung des Herrn Scholl (Ber. 29. 1822) hat sich ein Druckfehler eingeschlichen, da es bei der Bildungsweise des Dibromnitromethans heissen muss: 10 g Monobromnitromethan werden in 50 g Alkohol gelöst; statt 20 g u. s. w. Ich möchte dies, zum Einverständnis mit H. Scholl an dieser Stelle berichtigen.

Methode durch Brom in Dibromnitromethan verwandelt. Dasselbe wurde in geringer Ausbeute als ein bei 60° und 13 mm Druck siedendes dickes, schweres, die Schleimhäute heftig reizendes, gelbes Oel erhalten. Seine Alkalisalze sind sehr unbeständig und schwer zu isolieren; es wurde deshalb auch auf eine nähere Untersuchung derselben, hinsichtlich ihrer Isonitronatur, verzichtet.

3. Nitroäthan

$C_2H_5NO_2$.

Nitroäthan wurde nach *V. Meyer*'s [1]) Methode aus Jodäthyl und Silbernitrit dargestellt; es war wasserhell und zeigte den Siedepunkt 114.5° C.

Der Nitrokörper selbst ist ohne jede Einwirkung auf Eisenchlorid, sein Natriumsalz dagegen giebt auch noch in ziemlich grosser Verdünnung mit Eisenchlorid eine ausserordentlich charakteristische und scharfe, blutrote Färbung. Dieselbe zeichnet sich besonders durch ihre ausserordentlich grosse Haltbarkeit aus; denn während diese Klassenreaktion bei den andern Isonitrokörpern nur verhältnismässig kurze Zeit beständig ist, ändert sie ihre Intensität beim Isonitroäthannatrium auch nicht bei tagelangem Aufbewahren. Während ferner bei der Zersetzung des Nitromethansalzes mit verdünnten Säuren nur eine ganz ephemere Reaktion mit Eisenchlorid auftritt, wird dieselbe beim Isonitroäthannatrium unter analogen Versuchsbedingungen deutlich erhalten und bleibt, in abnehmender Stärke allerdings mindestens eine halbe Stunde zu beobach-

[1]) Ann. 171. 1.

ten. Diese Anzeichen einer grösseren Stabilität des Isonitroäthans veranlassten die folgenden, allerdings vergeblichen Versuche zu seiner Erfassung.

a) 1½ g Nitroäthan wurden in der entsprechenden Menge konzentrierter Natronlauge gelöst, sodann mit der äquivalenten Menge Normal-Salzsäure bei 0^0 versetzt. Dabei schied sich ein Oel ab, das mit absolutem Aether rasch ausgeschüttelt wurde; der getrocknete Aetherextrakt hinterliess aber bei der Verdunstung im Vacuum nur rückisomerisiertes flüssiges Nitroäthan ohne Eisenchloridreaktion und daneben wenig Krystalle, welche sich als die bei 83^0 schmelzende Aethylnitrolsäure herausstellten. Im wässrigen Teil war anfänglich saure Reaktion und Rotfärbung mit Eisenchlorid vorhanden; doch gelang es nicht, den jedenfalls sehr leicht löslichen Isonitrokörper daraus auszuschütteln, bzw. mit Ammoniumsulfat auszusalzen. Nach einigen Stunden war die Lösung neutral; die Destillation mit Wasserdampf ergab ein Destillat, das weder Isonitro- noch Nitrolsäurereaktion zeigte, aber nach dem Zusatz von Alkali wieder die Eisenchloridreaktion ergab.

b) Ein Versuch das Nitroäthannatrium in ätherische Salzsäure einzutragen, führte ebensowenig zur Isolierung des Isonitroäthans, als das Einleiten gasförmiger Salzsäure in eine Suspension des Natriumsalzes in absolutem Aether. Doch wurde dabei jeweils eine intensive, rasch verschwindende Blaufärbung im Momente des Eintragens bzw. Einleitens beobachtet, sowie mit Jodkalium-Stärke salpetrige Säure nachgewiesen. Die Endprodukte waren auch hierbei rückisomerisiertes Nitroäthan und Nitrolsäure.

Titrationsversuche.

Eine genau abgewogene Menge Nitroäthan wurde in der äquivalenten Menge Baryt gelöst, die Reaktion blieb alkalisch. Bei der Titration von je 5 ccm der Lösung auf den neutralen Punkt mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure und Methylorange als Indikator wurden statt der berechneten 4.6 ccm Salzsäure 4.5 verbraucht; d. h. aus dem Baryumsalz des Nitroäthans kann durch vorsichtige Zersetzung mit verdünnter Salzsäure fast die Gesamtmenge (rund 98%) Nitroäthan zurückgewonnen werden.

Die eben beschriebene Titration verläuft langsam und erfordert für 5 ccm bei gewöhnlicher Temperatur 10—15 Minuten, da sich hier der Isonitrokörper in viel längerer Zeit als beim Nitromethan zurückisomerisiert.

Im Gegensatz zu Isonitromethan ist Isonitroäthan in alkalischer Lösung beständig; selbst nach zwölfstündigem Stehen der alkalischen Lösung in geschlossener Flasche war der Titer nicht zurückgegangen.

Beim Vermischen von je 5 ccm äquivalenter Lösungen von Nitroäthanbaryum und Salzsäure ergiebt sich zuerst saure Reaktion und Eisenchlorid-Färbung, welche nach $^1/_4$ Stunde verschwunden sind. Die Rücktitration mit Baryt und Phenolphtalein als Indikator ergab, dass bei dieser Arbeitsweise, also durch den momentan vorhandenen Überschuss an Säure, d, h. H-Jonen etwas weniger als oben, nämlich nur 94% Nitroäthan zurückgewonnen werden.

Leitfähigkeitsversuche.

Messung von Nitroäthan bei 25°

$v = 16$ $\mu = 0.1$ nach Abzug des Wertes für Wasser

Normales Nitroäthan ist demnach ebensowenig eine Säure als normales Nitromethan.

1. Versuch mit NaOH und HCl bei 25°.

a) Salzbildung durch Versetzen von 10 ccm $^1/_{16}$ n. $C_2H_5NO_2$ mit 10 ccm $^1/_{16}$ n. NaOH bei 25°.

$v = 32$ $w = 40$ Ohm

Zeit in Minuten	a in mm	Mol. Leitfähigkeit
$0 - ^1/_2$	580, 575, 569	96.6, 93.6, 91.4
$^1/_2 - 1$	560, 554	88.7, 85.9
$1 - 1^1/_2$	548	83.9
$1^1/_2 - 2$	545	82.9
3	544	82.6
4	543	
5	543	konst. 82.1
10	543	

b) Rückisomerisation aus dem Na-Salz bei 25°

durch Zusatz von 10 ccm $^1/_{16}$ n. HCl zur Lösung von $^1/_{32}$ n. $C_2H_4NO_2Na$ nach Erreichung des konstanten Wertes dieser Lösung.

$v = 48$ $w = 40$ Ohm

Zeit in Minuten	a in mm	Molek. Leitfähigk,
1	570, 563	136.7, 133.7
2	552, 547	127.9, 125.3
4	545	124.3
6	542	122.9
8	539	121.4

Zeit in Minuten	a in mm	Molek. Leitfähigk
10	537	120.4
15	526	115.2
25	522 konst.	113.3
35	522	

Gefunden: $\mu = 113.3$ Berechnet für NaCl (v_{48} u. $t = 25^0$) $\mu = 108.8$

2. Versuch bei 0^0.

Salzbildung mit $^1/_{16}$ n. NaOH

$v = 32$ $w = 40$ Ohm

Zeit in Minuten	a in mm	Molek. Leitfähigk.
1	542, 527, 511	81.9, 77.1, 72.3
2	500, 488, 477	69.2, 66.0, 63.1
3	471, 464, 458	61.6, 59.9, 58.5
4	453, 447, 442	57.3, 56.0, 54.8
5	429	52.1
6	420	50.1
7	413	48.7
8	409	47.9
9	404	46.9
10	402	46.5
16	389	44.1
20	382	42.8
25	380	42.3
30	379	42.2
35	377	41.9
40	376	41.7
45 und 50	375 konst.	41.5

Dieser Versuch bei 0^0 zeigt besonders charakteristisch das langsame und bedeutende Abfallen der Leitfähigkeit bis zu einem konstanten Wert; dasselbe

gilt auch für die Rückisomerisation, die jedoch bei Anwendung von Baryt statt Natronlauge zur Salzbildung genauer verfolgt wurde.

3. Isomerisationsversuch mit Baryt bei 0^0.

a) Salzbildung durch Vermischen von 10 ccm $^1/_{16}$ n. $C_2H_5NO_2$ mit 10 ccm $^1/_{16}$ n. $Ba(OH)_2$.

$v = 32$ $w = 40$ Ohm

Zeit in Minuten	a in mm	Molek. Leitfähigkeit
1	440	66.8
2	428	63.6
3	410	59.1
4	393	55.0
5	384	
6	374	
7	367	
8	363	
9	360	
10	358	
12	354	
14	351	
16	348	
18	347	
20	346	
25	345	
30	343	
35	343	konst. 44.4
40	343	

b) Rückisomerisation durch Zusatz von 10 ccm $^1/_{16}$ n. HCl zur Lösung von $^1/_{32}$ n. $C_2H_4ba NO_2$ ($ba = \frac{Ba}{2}$). Es fand zunächst bei 0^0 nur ein äusserst langsamer Rückgang der Leitfähigkeit statt,

der nach Verlauf von $^1/_2$ Stunde erst $2^1/_2$ Einheiten betrug. Hierauf wurde zur Beschleunigung des Isomerisationsverlaufs die Lösung noch 1—2 Stunden auf 25^0 erwärmt und alsdann bei dieser Temperatur, sowie bei 0^0 Messungen ausgeführt.

bei 0^0	$a = 453$	$\mu = 61.4$
bei 25^0	$a = 608$	$\mu = 113.0$

Die Leitfähigkeitslösung reagierte neutral, enthielt keine salpetrige Säure bzw. Nitrolsäure. Ein Vergleich mit der für 25^0 bekannten Leitfähigkeit des Chlorbaryums ergiebt die vollkommene Rückisomerisation des Nitroaethans.

Gefunden:	Berechnet für $BaCl_2$ $v = 48$
$\mu = 113.0$	$\mu = 111.8$

Das freie Isonitroäthan wird also bei 0^0 nur sehr langsam, bei 25^0 rascher und glatt isomerisiert. Ueber die Stärke des Isonitroäthans giebt der Anfangswert des Systems ($CH_3.CH:NOOba + HCl$) einen Anhaltspunkt. Derselbe beträgt bei v_{48}: $\mu = 70.8$ und kann, da er sich im Verlaufe einiger Minuten kaum veränderte, als die Leitfähigkeit des Systems ($BaCl_2 + CH_3CH:NOOH$) bei v_{48} und 0^0 angesehen werden. Durch Abzug des für Chlorbaryum gefundenen Endwertes $\mu_{48} = 61.4$ ergiebt sich die Leitfähigkeit des Isonitroäthans bei 0^0 zu 9.4. Bei der wegen der Hydrolyse der Salze nicht bestimmten Wanderungsgeschwindigkeit des Anions, lässt sich aus dieser Zahl sicher nur soviel ableiten, dass das Isonitroäthan höchstens so stark wie Essigsäure, wahrscheinlich aber noch wesentlich schwächer ist.

4. Versuch mit überschüssigem Nitroäthan und Baryt bei 0^0

angestellt, um die Hydrolyse des Baryumsalzes durch den Überschuss der Nitroäthanlösung zurückzudrängen.

a) Salzbildung, durch Vermischen von 25 ccm $^1/_{16}$ n. $C_2H_5NO_2$ mit 10 ccm $^1/_{16}$ n. $Ba(OH)_2$.

$v = 56$ $w = 100$ Ohm

Zeit in Minuten	a in mm	Molek. Leitfähigkeit
1	476, 443	48.9, 42.8
2	430, 417	40.6, 38.5
3	412, 409	37.7, 37.3
4	406, 404	36.8, 36.5
5	403	36.4
10	403	

Entsprechend der grösseren Anzahl von Nitroaethanmolekülen verläuft die Isomerisation rascher als bei äquivalenten Mengen; die molekulare Leitfähigkeit des Nitroäthanbaryums ist bei überschüssiger Nitroäthanlösung etwa 18% geringer als bei Verwendung der äquivalenten Menge, was wohl auf die Zurückdrängung der Hydrolyse durch den Ueberschuss von Nitroäthan zurückzuführen ist.

b) Rückisomerisation durch Zusatz von 10 ccm $^1/_{16}$ n. HCl.

$v = 72$ $w = 100$ Ohm

Zeit in Minuten	a in mm	Molek. Leitfähigkeit
1	510	72.1
2	508	71.5
5	503	70.1
15	499	69.0

Zeit in Minuten	a in mm	Molek. Leitfähigkeit
30	495	67.8
60	492	67.1
Zeit in Stunden		
$3^1/_2$	486	65.5
$5^1/_2$	481	64.2
48	465	60.2

Eine Messung bei 25^0 ergab $\mu = 113.9$ d. h. eine vollständige Rückisomerisation, denn:

Gefunden: $\mu = 113.9$ Berechnet für $BaCl_4$ ($v = 72$, $t = 25^0$) $\mu = 113.5$

Die Leitfähigkeitslösung war neutral, enthielt keine salpetrige Säure bezw. Nitrolsäure.

Die allmähliche Veränderung der Intensität der Eisenchloridreaktion, sowie Abnahme der Wirkung auf Lackmus wurde bei den Rückisomerisationsversuchen jeweils an Kontrollösungen beobachtet, die, in Mengenverhältnissen und Temperatur den Leitfähigkeitslösungen vollkommen gleich, deren physikalisches Verhalten auch in chemischer Hinsicht bestätigten, so dass dadurch eine grössere Sicherheit der immerhin empfindlichen Leitfähigkeitsversuche gewährleistet wurde.

4. Nitropentan $C_5H_{11}NO_2$.

Die folgenden Versuche wurden mit einem von *C. A. F. Kahlbaum* bezogenen Präparat von Nitropentan angestellt.

Zunächst ist zu erwähnen, dass meine an diesem Präparat gemachten Beobachtungen nicht mit den Angaben *V. Meyers*[1]), das Nitropentan sei tertiärer

[1]) Ann. 171,1.

Natur und bilde keine Salze, übereinstimmen. Aus der alkoholischen Lösung des Nitrokörpers lässt sich das Natriumsalz durch absolut alkoholisches Natriumäthylat allerdings nicht fällen, aber nur wegen seiner grossen Leichtlöslichkeit in Alkohol; jedoch erhält man es leicht durch Zusatz von absolutem Äther als eine gelatinöse, weisse Masse in guter Ausbeute. Dasselbe stellt abfiltriert und auf Thon im Vacuum getrocknet ein weisses Pulver dar, welches die rote Eisenchloridreaktion sehr intensiv zeigt, und dieselbe auch nach dem Versetzen mit verdünnter Salzsäure in neutraler oder sehr schwach saurer Lösung einige Minuten beibehält.

Da der normale Nitrokörper natürlich keine Eisenchloridreaktion zeigt, so ist damit wenigstens die ephemere Existenz des Isonitropentans nachgewiesen.

Leider gelang es nicht eine richtige Analyse des Natriumsalzes zu erhalten, da es beim Aufbewahren beständig an Gewicht verliert, und nachdem es nach etwa acht Tagen annähernd gewichtskonstant geworden war, weit mehr Natrium enthielt als der Formel entspricht.

Aus diesem Grunde, sowie wegen der Unlöslichkeit des Nitrokörpers in Wasser musste auf Leitfähigkeitsversuche verzichtet werden.

Die konzentrierte wässrige Lösung des Natriumsalzes lässt sich mit andern Metallsalzlösungen umsetzen; es entstehen mit

$AgNO_3$:
$BaCl_2$:
$Pb(C_2H_3O_2)_2$:
$HgCl_2$:

} weisse Fällungen, von denen das Silbersalz sich rasch schwärzt;

$CuSO_4$: ein grüner Niederschlag;
$FeCl_3$: Rotfärbung.

Ein Versuch aus dem Natriumsalz in schon mehrfach beschriebener Weise den Isonitrokörper zu isolieren misslang; es wurde dabei der normale Nitrokörper abgeschieden.

Aromatische Nitrokörper vom Typus des Phenylnitromethans.

Notizen über Phenylnitromethan.

Phenylnitromethan wurde mehrmals dargestellt nach der von *Hantzsch* und *Schultze*[1]) verbesserten Methode *Hollemann*'s. Einige Versuche, Phenylnitromethan und p-Bromphenylnitromethan nach *Konowalows*[2]) Angaben durch fünfstündiges Erhitzen von Toluol bzw. p-Bromtoluol mit Salpetersäure vom sp. G. 1.075 im Einschmelzrohr bei 100° zu erhalten schlugen gänzlich fehl. Genauere Angaben seitens Konowalows über diese von ihm entdeckte Nitrierung wären erwünscht.

Bei der Darstellung des Phenylnitromethans aus Benzyljodid und Silbernitrit entstand stets gleichzeitig unter Entwickelung reichlicher Dämpfe von Stickoxyden in beträchtlicher Menge Benzaldehyd. Der letztere fand sich zusammen mit höher siedenden Produkten als Verdunstungsrückstand der in Natronlauge nicht löslichen Bestandteile und wurde identifiziert durch seinen Geruch, seinen Siedepunkt von 179°, seine Reduktionsfähigkeit und sein kry-

[1]) Ber. 29. 699.
[2]) Ber. 27. R. 468.

stallisiertes Additionsprodukt mit saurem schwefligsaurem Natrium.

Zur Charakteristik des Isonitrokörpers und zur Unterscheidung vom echten Nitrokörper dient das Verhalten gegen Ammoniak in ätherischer Lösung Frisch gefälltes Phenylisonitromethan scheidet damit sofort das Ammoniumsalz ab, während ein solches aus normalem Phenylnitromethan in ätherischer oder petrolätherischer Lösung mit trockenem Ammoniak nicht zu erhalten ist.

Dieses Phenylisonitromethan-Ammonium ist weiss, schmilzt bei 89^0-90^0; giebt intensive Eisenchloridreaktion, ist in Wasser leicht löslich und verhält sich gegen Säuren wie das Natriumsalz.

Titrationsversuch.

Die durch die Leitfähigkeitsversuche des Herrn *Davidson*[1]) bereits bewiesene nahezu vollständige Rückbildung des Phenylnitromethans aus seinem Natriumsalz, wird durch folgenden Titrationsversuch vollkommen bestätigt.

Durch mehrmalige Krystallisation aus Alkohol und Äther sorgfältig gereinigtes Natriumsalz wurde zur Darstellung einer $^1/_{50}$-Normallösung verwendet. Dieselbe reagierte neutral, gab Eisenchloridreaktion und enthielt keine gebundene salpetrige Säure. Dieselbe wurde dann mit einer auf Baryt eingestellten $^1/_{50}$ n.-Salzsäure durch tropfenweisses Zufliessenlassen bis zur bleibenden sauren Reaktion titriert. Es wurden verbraucht:

---

[1]) Ber. 29.2258.

auf 10 ccm Natriumsalz 9.5—9.6 ccm Salzsäure, d. h. 95 % — 96 % des Phenylnitromethans wurden bei der Zersetzung regeneriert. Die fehlenden 4 % —5 % sind auf Rechnung der auch schon von *Hantzsch*[1]) und *Davidson*[1]) beobachteten Bildung von salpetriger Säure zu setzen. Die Titration verläuft ausserordentlich langsam, was der, im Verhältnis zu den Isonitroparaffinen, ausserordentlich grossen Stabilität des Phenylisonitromethans entspricht.

In saurer Lösung bei Siedetemperatur zerfällt das Phenylisonitromethan in weit höherem Grade, wie aus folgendem Versuch hervorgeht.

25 ccm der Lösung des Phenylisonitromethannatriums wurden mit Schwefelsäure übersäuert und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat waren hierauf in grosser Menge salpetrige Säure und Benzaldehyd nachweisbar. Der Rückstand reduzierte noch stark ammoniakalische Silberlösung, enthielt also vielleicht Hydroxylaminsalz.

2. Phenylmonobromnitromethan

$C_6H_5 . CHBrNO_2$.

Durch Anwendung von *Scholl's*[2]) Bromierungsverfahren auf Phenylisonitromethannatrium, jedoch ohne Kühlung, erhält man ein schwach bräunlich gefärbtes zum Husten reizendes Öl, das durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Mit methylalkoholischem Natron fällt aus dem Nitrokörper beim Arbeiten im Kältegemisch das Natriumsalz des Isonitrokörpers

[1]) loc. cit.
[2]) Ber. 29,1822.

als weisser Körper aus, der im Wasser leicht löslich ist und eine tiefschwarze Eisenchlorid-Reaktion zeigt. Beim Neutralisieren der Natriumsalzlösung mit verdünnter Salzsäure ergiebt sich eine milchige Trübung, die im Moment des Entstehens eine deutliche, aber sofort wieder verschwindende Eisenchlorid-Reaktion zeigt.

Das freie Phenylbromisonitromethan ist also weit unbeständiger als das Phenylisonitromethan und dürfte kaum zu isolieren sein. Auch das oben erwähnte Natriumsalz ergab kein brauchbares Analysenresultat, da es sofort nach der Darstellung beginnt sich unter Rotfärbung zu zersetzen. Dabei zerfällt es in ein nicht näher charakterisiertes Öl und Bromnatrium, das sich namentlich in Lösung beim Erwärmen mit Natronlauge in grosser Menge (50% des Broms) bildet, wie eine Bestimmung mit Silbernitrat ergab.

3. Paranitrophenylnitromethan

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2 & (1)\\ CH_2NO_2 & (4)\end{matrix}.$$

Die nachfolgenden Versuche wurden unabhängig von den etwa gleichzeitigen *Hollemanns*[1]) ausgeführt, dessen Resultate sie im Wesentlichen bestätigen, hinsichtlich der Spaltungsprodukte des Körpers auch etwas ergänzen. Nach Erscheinen der Publikation *Hollemanns* wurden die Arbeiten in dieser Richtung natürlich abgebrochen.

Paranitrophenylnitromethan wurde nach der von *Hantzsch* und *Schultze* für das Phenylnitromethan

[1]) Rec. d. trav. chim. 15. 365.

ausgearbeiteten Methode aus p-Nitrobenzyljodid und Silbernitrit dargestellt. Ersteres wurde aus p-Nitrobenzylchlorid durch Umsetzen mit Jodkalium erhalten. Dabei ist im Gegensatz zu *Kumpfs*[1]) Angaben zu bemerken, dass es genügt in die heisse konzentrierte alkoholische Lösung des Chlorids eine konzentrierte wässrige Lösung des Jodkaliums einzugiessen, worauf das Gemisch beim Digerieren auf dem Wasserbad nach 1—2 Minuten zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Das hieraus in quantitativer Ausbeute erhaltene, und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigte p-Nitrobenzyljodid[2]) vom Schmelzpunkt 128° vermischt man zur Darstellung des p-Nitrophenylnitromethans in feingepulvertem Zustand innig mit gleichfalls feingepulvertem und sorgfältig getrocknetem Silbernitrit, lässt das mit Benzol übergossene Gemenge 12—24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, zerreibt sodann die zusammengebackene feste Masse, fügt soviel absoluten Äther hinzu, dass der Siedepunkt auf ca. 50° herabgedrückt wird, und erhitzt dann noch 1—2 Stunden am Rückflusskühler. Unterlässt man den Zusatz des Äthers, so tritt beim Siedepunkt des Benzols eine Zersetzung des sich bildenden Nitrokörpers unter Entwickelung reichlicher Dämpfe von salpetriger Säure und infolgedessen Beeinträchtigung der Ausbeute ein. Die benzolätherische Lösung wird dann mit mässig konzentrierter Natronlauge ausgeschüttelt, wobei das p-Nitrophenylisonitro-

---

[1]) Ann. 224. 99.

[2]) Beim Arbeiten mit diesem Körper ist Vorsicht geboten, da er, auf die Haut gebracht. zuerst heftige Schmerzen und in der Folge Hautausschläge hervorruft.

methannatrium mit roter Farbe in Lösung geht, aus welcher, wegen der Unbeständigkeit dieses Salzes in alkalischer Lösung, möglichst rasch und bei 0^0 das p-Nitrophenylisonitromethan mit ziemlich verdünnter Salzsäure (1 : 10) als schwach gelblicher, breiiger Niederschlag gefällt, rasch abfiltriert, mit wenig salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet wird. Derselbe erweist sich als Isonitrokörper durch seine intensive schwarze Eisenchlorid-Reaktion, sowie durch seine Fähigkeit, beim Umkrystallisieren in einen Körper gleicher Zusammensetzung überzugehen, der auf Eisenchlorid nicht mehr einwirkt.

Dieser im Kern parasubstituierte aromatische Isonitrokörper zeichnet sich, einmal isoliert, durch seine im Verhältnis zu den andern Isonitrokörpern ausserordentlich grosse Stabilität aus, die noch weit über diejenige des von *Hantzsch* und *Schultze*[1]) beschriebenen, ziemlich beständigen p-Bromphenylisonitromethans hinausgeht. In kleiner Menge dargestellt, bewahrt p-Nitrophenylisonitromethan tagelang, an freier Luft aufbewahrt, seine Reaktion auf Eisenchlorid, während diese letztere beim p-Bromphenylisonitromethan nur etwa einen halben Tag bestehen bleibt. Bei vorsichtigem Arbeiten kann auf diese Weise bis zu 75% der Theorie von diesem neuen Isonitrokörper erhalten werden. Die Darstellung grösserer Mengen (10—15 gr) des Isonitrokörpers gelingt allerdings auf dem eingeschlagenen Wege nicht, da hierbei eine rasche Umlagerung des primär

[1]) Ber. 29, 2253.

gebildeten Isonitrokörpers in den echten Nitrokörper erfolgt. Die Eisenchlorid-Reaktion ist dann bereits sofort nach der Darstellung äusserst schwach und im Verlauf von 1 Stunde vollständig verschwunden. Beim Erhitzen für sich geht der Isonitrokörper sofort in den normalen Nitrokörper über, so dass bei der Schmelzpunktsbestimmung stets der Schmelzpunkt des letzteren 91° erhalten wird.

Hervorzuheben ist die ziemlich grosse Löslichkeit des Isonitrokörpers mit gelber Farbe in kaltem Wasser, das von dem normalen Nitrokörper fast nichts zu lösen vermag. In Lösungsmitteln ist der in festem Zustand recht stabile Isonitrokörper sehr unbeständig; höchstens in 1/4 Stunde ist die Eisenchlorid-Reaktion verschwunden. In Bezug auf die Beständigkeit lässt sich folgende Skala aufstellen: Wasser — Alkohol — Aether — Benzol — Chloroform, wobei Wasser das Minimum, Chloroform das Maximum repräsentiert.

Verdünnte Säuren verwandeln den Isonitrokörper in den normalen Nitrokörper; bei sehr langem Stehen in viel, mit Salzsäure angesäuertem Wasser wurde einmal sogar Übergang in p-Nitrobenzoesäure beobachtet.

Beim Übergiessen mit Alkalien geht der Isonitrokörper momentan in die entsprechenden Salze über.

Der echte Nitrokörper entsteht, wenn man die aus p-Nitrobenzyljodid und Silbernitrit erhaltene benzol-ätherische Lösung zur Trockne verdunstet; in reinem Zustand erhält man ihn jedoch besser durch Umkrystallisieren des aus seinem Natriumsalz durch

Salzsäure ausgefällten Isonitrokörpers. Er kann aus Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform umkrystallisiert werden; am schönsten wird er aber erhalten, wenn man die heissgesättigte Benzollösung mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann langsam erkalten lässt. Man erhält dann das p-Nitrophenylnitromethan in grossen, gelben glänzenden, anscheinend monoklinen Krystallen vom Schmelzpunkt 91°. Dieselben sind wirkungslos gegen Eisenchlorid, lösen sich schwer in siedendem Wasser und krystallisieren beim Erkalten wieder heraus. Im Gegensatz zu den übrigen gegen Carbonate unempfindlichen[1]) echten Nitrokörpern lässt sich das p-Nitrophenylnitromethan aus indifferenten Lösungsmitteln durch Schütteln mit Sodalösung, obgleich nur langsam und unvollständig in Form seines Isonitrosalzes ausschütteln; die Isomerisation in den Isonitrokörper wird also durch die Nitrogruppe im Kern begünstigt.

Analyse. 0,1334 g Substanz ergaben bei 19° und 747 mm Druck 18,1 ccm Stickstoff.

Gefunden	Berechnet für $C_7H_6N_2O_4$
N = 15,32 %	N = 15,39 %.

Nebenprodukte bei der Darstellung des Nitrokörpers.

1. Der mit Natronlauge ausgezogene benzolätherische Rückstand des Nitrokörpers hinterliess stets in reichlicher Menge (ca. 25 %) einen in weissen, warzenförmigen Krystallaggregaten vereinigten Körper vom Schmelzpunkt 94°, der sehr leicht in Benzol

[1]) Hantzsch und Schultze loc. cit.

löslich ist, und bei wiederholtem Umkrystallisieren seinen Schmelzpunkt nicht änderte. Der aus diesem Grunde für rein gehaltene Körper lieferte bei mehrfachen Bestimmungen folgende Analysenzahlen:

C = 56,2 H = 3,7 N = 9,6,

die auf ein kompliziertes Molekül zu deuten schienen.

Da jedoch mehrere in Benzollösung nach der Gefrierpunktserniedrigungs- und der Siedepunktserhöhungsmethode angestellte Molekulargewichtsbestimmungen einen mittleren Wert von 174 ergaben, so musste ein einfacher, etwas verunreinigter Körper vorliegen. In der That wurde die Substanz dann auch durch ihre Löslichkeit in Wasser, den nach dem Umkrystallisieren hieraus gefundenen Schmelzpunkt 93°, den Schmelzpunkt 71° eines durch Phosphorpentachlorid erhaltenen Chlorids, sowie durch Übergang in p-Nitrobenzoesäure beim Erwärmen mit Salpetersäure, als p-Nitrobenzylalkohol identifiziert. Es verdient jedoch zur Berichtigung der Angaben *Basler*'s[1]) die grosse Löslichkeit des Alkohols in Benzol ausdrücklich hervorgehoben zu werden.

Der p-Nitrobenzylalkohol wird wahrscheinlich erst beim Schütteln mit Natronlauge entweder aus unverändert gebliebenem p-Nitrobenzyljodid oder als Verseifungsprodukt des aus diesem mit Silbernitrit partiell entstehenden p-Nitrobenzylnitrits gebildet.

2. Bei einem Versuch als Lösungsmittel für den aus p-Nitrobenzyljodid und Silbernitrit zu bildenden Nitrokörper Aceton statt Benzol und Aether zu ver-

---

[1]) Ber. 16, 2715.

wenden, hinterblieb beim Verdunsten der Acetonlösung eine gelblichbraune, schmierige Masse, die mit Aether ausgekocht, einen hellgelben pulverigen Körper zurückliess. Derselbe ist in Äther und Chloroform leicht löslich, schmilzt zwischen 100^0—110^0 unter Zersetzung und wurde nicht weiter untersucht.

Salze des p-Nitrophenylisonitromethans.

1. Natriumsalz (p)$NO_2.C_6H_4.CH:NOONa$.

p-Nitrophenylisonitromethannatrium wird anscheinend momentan beim Eintragen des echten Nitrokörpers in überschüssige konzentrierte Natronlauge als dichte, intensiv rote, blättrig krystallinische Masse erhalten und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Bei raschem Abkühlen einer heissen, übersättigten Lösung des Salzes auf -10^0 scheidet sich dabei stets ein Teil mit tiefgrüner Farbe aus, welche wohl auf ein wasserreicheres Hydrat zurückzuführen ist, da es beim Liegen an der Luft wieder in das hellrote Salz übergeht. Lässt man dieses letztere einige Zeit im Exsiccator stehen, oder erwärmt es einige Zeit auf 100^0, so verliert es sein Krystallwasser teilweise, vollständig erst bei etwa 125^0, wobei es eine dunkelrote Farbe mit einem Stich ins Bordeauxrote annimmt. An der Luft lässt sich das Salz beliebig lange aufbewahren, über Schwefelsäure verwittert es zuerst, zersetzt sich aber bei sehr langem Stehen unter Entfärbung.

Verdünnte Salzsäure regeneriert den Isonitrokörper in quantitativer Ausbeute, ohne salpetrige

Säure zu bilden. Die Eisenchloridreaktion des Salzes ist tief schwarz.

Analyse:

1. Krystallwasserbestimmung.

0,4506 g Substanz verloren beim Trocknen bei 100^0—125^0 0.0806 g H_2O. Daraus folgt

Gefunden: Berechnet für: $C_7H_5N_2O_4Na + 2^1/_2H_2O$

17.88% 18.07%.

2. Natriumbestimmung.

0.1522 gr Substanz lieferten 0.0517 g Na_2SO_4.

Gefunden: Berechnet für: $C_7H_5N_2O_4Na$

11.0% 11.2%.

0.1775 gr Substanz lieferten 0.0594 gr Na_2SO_4.

Gefunden: Berechnet:

10.9%. 11.2%.

2. Kaliumsalz

ist analog, wie das Natriumsalz leicht erhältlich, stellt gleichfalls eine intensiv rote Krystallmasse dar und ist genauer von *Hollemann*[1]) untersucht worden.

3. Das Ammoniumsalz

wird je nach der Fällungsmethode in zwei Modifikationen von äusserlich verschiedenen Eigenschaften und dem gemeinsamen Schmelzpunkt 140^0 erhalten. Aus der alkoholischen Lösung des Nitrokörpers fällt durch trockenes Ammoniak das Salz als schwarze, amorphe Masse, während es aus ätherischer Lösung in goldflimmernden Krystallen sich abscheidet. Beide

---

[1]) Rec. 15. 366.

Modifikationen geben intensive Schwarzfärbung mit Eisenchlorid, scheiden mit verdünnten Säuren den Isonitrokörper aus, und sind leicht löslich in Wasser mit gelber, in überschüssigem wässrigem Ammoniak mit roter Farbe. Beim Erhitzen geht die Farbe der gelben wässrigen Lösung in rot über, wird aber beim Abkühlen wieder gelb. Bei längerem Erhitzen mit Wasser, sowie beim Stehen an der Luft verliert das Ammoniumsalz sein Ammoniak und geht in den normalen, nicht in den Isonitrokörper über. Die goldgelbe Modifikation verliert ihr Ammoniak an der Luft weniger rasch als die schwarze.

Auch die Kupfersalze wurden in zwei Modifikationen beobachtet. Aus der ätherischen Lösung des Nitrokörpers fällt durch Kupferacetat ein grünes Salz aus, während durch doppelte Umsetzung von p-Nitrophenylisonitromethannatrium mit Kupfersulfat ein gelbes abgeschieden wird.

Zersetzung des Isonitrokörpers durch überschüssige Alkalien.

Sehr unbeständig ist das Natriumsalz des p-Nitrophenylnitromethans gegen Alkalien, weshalb schon bei der oben beschriebenen Darstellung des Nitrokörpers vermittelst dieses Salzes sehr rasch und bei tiefer Temperatur operiert werden muss. Denn lässt man die klare alkalische Lösung bei Zimmertemperatur nur kurze Zeit stehen, so beginnt sie sich unter Abscheidung schmieriger bräunlicher Substanzen von nicht einheitlicher Natur zu trüben und gestattet bei längerem Stehen überhaupt nicht mehr, den Nitrokörper rein daraus abzuscheiden. Noch

deutlicher tritt diese Zersetzung hervor, wenn man den Nitrokörper mit der äquivalenten Menge konzentrierter Natronlauge auf dem Wasserbad erwärmt, oder endlich am besten, wenn man die heisse konzentrierte Lösung des Natriumsalzes in Wasser mit einigen Tropfen konzentrierter Natronlauge versetzt. Dabei wird, im letzterwähnten Falle plötzlich, im ersterwähnten allmählich eine gelbe Masse abgeschieden, während sich in der Mutterlauge viel salpetrige Säure nachweisen lässt. Die ausgewaschene und getrocknete Masse giebt keine Eisenchlorid-Reaktion, ist unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in Eisessig, Essigäther und Nitrobenzol. Bei längerem Kochen mit Aceton am Rückflusskühler geht sie allmählich in Lösung und krystallisiert beim Erkalten in goldgelben, stark glänzenden Blättchen, die auch durch öfteres Umkrystallisieren nicht von konstantem Schmelzpunkt, d. i. analysenrein erhalten werden konnten.

In Rücksicht auf die sowohl von *Nölting* und *Strecker*[1]) als auch von *O. Fischer* und *Hepp*[2]) gefundene Thatsache, dass Verbindungen, welche eine Nitrogruppe in p-Stellung zu einem Methyl bezw. Substitutionsprodukt desselben enthalten, in Nitro-, Nitroso-, Azoxyderivate des Dibenzyls und Stilbens übergehen, sowie auf die Reaktionen der von mir gefundenen Substanz, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löst, durch Eisessig

---

[1]) Ber. 21, 3144.
[2]) Ber. 26, 2281.

und Zinkstaub leicht in eine rote Base mit blauschwarzem Chlorhydrat übergeführt werden kann und zwischen 200°—250° schmilzt, ist wohl die Vermutung der Bildung eines Stilbenderivates gerechtfertigt.

Bei der Schwierigkeit der Reindarstellung und dem für diese Arbeit doch nur untergeordneten Interesse an dieser Substanz wurde auf eine genauere Untersuchung vorläufig verzichtet. Bei einem bei 224° schmelzenden Produkt war C = 57,3, H = 3,9, N = 9,9.

Zersetzung durch überschüssige Säure.

p-Nitrophenylisonitromethan wurde in absolut alkoholische Salzsäure eingetragen; dabei schied sich ein Gemisch von Chlornatrium und einer organischen Substanz ab.

Nach dem Abdampfen zur Trockne wurde der Rückstand mit kaltem Wasser und Äther aufgenommen und im Scheidetrichter getrennt. In der wässrigen Lösung war kein Hydroxylamin vorhanden; der Äther enthielt p-Nitrobenzoesäure; denn nach dem Ausziehen mit Natronlauge und Fällen mit Salzsäure ergab sich eine Substanz, die umkrystallisiert bei 238° schmolz, und mit Phosphorpentachlorid das bei 75° schmelzende p-Nitrobenzoylchlorid ergab.

Versuche zur Frage der Konstitution der Isonitrokörper.

I. Versuche mit Phenylisocyanat.

Hantzsch und *Schultze*[1]) haben die Vermutung ausgesprochen, dass bei der Einwirkung von Phenyl-

[1]) Ber. 29, 2254.

isocyanat auf Isonitrokörper vielleicht Isomere der Isocyansäureäther entstehen könnten. In Weiterverfolgung dieser Idee wurden die folgenden Versuche unternommen; im Voraus möge bemerkt werden, dass Phenylisocyanat äusserst heftig auf Isonitrokörper einwirkt, jedoch vollkommen reaktionslos gegen normale Nitrokörper ist. In einer Reihe von Versuchen wurden frisch dargestelltes Phenylisonitromethan, p-Bromphenylisonitromethan, p-Nitrophenylisonitromethan in ätherischer sowie benzolischer Verdünnnung mit einem geringen Überschuss von Phenylisocyanat behandelt. Dabei trat jeweils heftige Reaktion unter Erwärmung, starker Kohlensäureentwickelung und Abscheidung von Diphenylharnstoff ein; die Lösung färbte sich zuerst blau und dann gelb. Nach Entfernung des überschüssigen Phenylisocyanats durch Wasser, Behandeln mit Natronlauge zur Beseitigung der nicht veränderten oder rückisomerisierten Nitrokörper ergaben sich:

1. Rückisomerisierte Nitrokörper in grosser Menge beim Phenylisonitromethan und ebenso beim p-Nitrophenylisonitromethan,

2. Zähe, rote, nicht krystallisierende Öle als Verdunstungsrückstände der mit Natronlauge ausgeschüttelten ätherischen Lösungen; dieselben enthielten stets Diphenylharnstoff beigemischt, von welchem sie sich auch durch häufiges Decantieren nicht völlig trennen liessen und boten trotz vieler Reinigungsversuche niemals Garantieen ihrer Reinheit. Aus diesen Gründen wurde eine weitere Untersuchung derselben aufgegeben.

II. Versuche mit Phosphorpentachlorid

verliefen ebenfalls insofern resultatlos, als aus keinem der Isonitrokörper ein individualisiertes Chlorid zu erhalten war. Ebenso heftig wie Phenylisocyanat wirkt Phosphorpentachlorid auf Isonitrokörper ein, während es, was auch hier besonders hervorgehoben werden muss, in Bezug auf normale Nitrokörper vollkommen wirkungslos ist. Aus beiden Reaktionen ergiebt sich die Anwesenheit der Hydroxylgruppe in der Isonitroform. Die Versuche mit Phosphorpentachlorid wurden sowohl mit den freien Isonitrokörpern als auch mit ihren Natriumsalzen angestellt und in mannigfacher Weise variiert. Als Verdünnungsmittel dienten Phosphoroxychlorid, Äther, Petroläther und Chloroform. Es war stets deutliche Reaktion vorhanden, deren Stärke je nach der Wahl der Verdünnungsmittel wechselte, z. B. bei Anwendung von Phosphoroxychlorid in wenigen Minuten, aber unter Verharzung und Verkohlung beendet war, bei Anwendung von Äther jedoch bis zur Vollendung 2—3 Stunden bedurfte. Bei allen Versuchen wurde die Entwickelung von Salzsäure beobachtet und besonders deutlich liess sich der schon beim Phenylisocyanat erwähnte Farbenwechsel von blau zu grün und gelb verfolgen.

Die Versuchsanordnung war regelmässig folgende:

Eine abgewogene Menge des frisch dargestellten Isonitrokörpers wurde in dem gewählten Verdünnungsmittel mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid behandelt. Nach Be-

endigung der Reaktion wurde zur Zerstörung der Phosphorchloride mit Eiswasser bis zum Verschwinden der Chlor- und Phosphorsäurereaktion ausgeschüttelt, teilweise wurde auch zur Entfernung der rückisomerisierten Nitrokörper kurze Zeit mit Natronlauge bei 0^0 behandelt und sowohl Äther als Natronlauge auf die in ihnen enthaltenen Produkte untersucht. Hierbei ergab sich

1. bei p-Brom- und p-Nitrophenylisonitromethan Rückisomerisation zu den echten Nitrokörpern,

2. aus Phenylisonitromethan-Natrium rot bis braun gefärbte leicht zersetzliche Öle, von äusserst widerwärtigem carbylaminartigem Geruch. Dieselben konnten wegen ihrer grossen Unbeständigkeit nicht analysiert werden, doch wurden wenigstens bei den letzten Versuchen intermediär Chloride gebildet, da der vorher von Phosphorchloriden durch Ausschütteln mit Wasser befreite Extrakt nach dem Verdunsten im Vacuum chlorhaltig war, was beim Schütteln mit Natronlauge erkannt wurde.

Nitroketone.

I. Isonitroacetophenon $C_6H_5CO.CH:NOOH$.

Die folgenden Leitfähigkeitsversuche wurden mit dem mir von Herrn *A. Lucas* zur Verfügung gestellten Nitrokörper aus Acetophenon und Silbernitrit angestellt. Sie bestätigten die Vermutung, dass hier ein echter Isonitrokörper vorlag, der so stabil ist, dass der normale Nitrokörper überhaupt nicht erhalten werden kann. Der Isonitrokörper reagiert in Lösung sauer und giebt ebenso wie seine Salze Eisenchloridreaktion.

I. Leitfähigkeit und Stärke des Isonitroacetophenons.

Wie die folgenden Versuche ergeben leitet das Isonitroacetophenon ziemlich gut, obgleich sich wegen seiner Schwerlöslichkeit nur sehr verdünnte Lösungen darstellen lassen. Bei 25^0 angestellte Versuche ergaben:

υ	μ (Mittel)
256	41.1
512	57.4
1024	79.2

Durch diese relative Grösse und das Ansteigen von μ erweist sich Isonitroacetophenon als eine Säure von mässiger Stärke. Die zur Bestimmung des Grenzwerts und der Dissoziationskonstante erforderliche Wanderungsgeschwindigkeit des Anions ergiebt sich aus der Leitfähigkeit des neutral reagierenden also nicht hydrolytisch gespaltenen Natriumsalzes bei 25^0

υ	μ
128	65.0
512	70.0

Daraus folgt gemäss der Bredig'schen Tabelle

für das Natriumsalz $\mu\infty$ = 74.0

und daraus durch Abzug von $\mu\infty$ für Na = 49.2

$\mu\infty$ für ($C_6H_5CO.CH:NOO$) bei 25^0 = 24.8

Hieraus ergeben die bekannten *Ostwald*'schen Formeln für Dissoziationsgrad (100 m) und Affinitätskonstante K folgende Werte:

υ	100 m	K (100 k)
256	11.75	0.00611
512	16.41	0.00629
1024	22.67	0.00649

K (Mittel) = 0.0063

d. h. Isonitroacetophenon ist etwa ebenso stark wie Benzoësäure, für welche die Affinitätskonstante zu 0.0060 angegeben ist.

In Übereinstimmung damit, dass das Isonitroacetophenon an sich eine Säure ist, stehen die folgenden Versuche, die ein wesentlich anderes Bild ergeben als die früher mit den echten Nitrokörpern angestellten.

2. Verhalten des Isonitroacetophenons gegen Alkalien und seiner Salze gegen Säuren.

a) Salzbildung durch Vermischen von 10 ccm $^1/_{256}$ n.-Lösung des Nitrokörpers mit 10 ccm $^1/_{256}$ n.-Lösung von NaOH bei 25°.

Zeit in Minuten	a in mm	Molek. Leitfähigkeit
1	490	76.3
2	490	
5	490	
10	490	

Es verläuft also hier nicht wie bei den echten Nitrokörpern eine messbare Zeit bis zur vollendeten Salzbildung, d. h. es findet keine Isomerisation statt, weil der ursprüngliche Körper bereits eine Säure ist.

b) Zersetzung durch Zusatz von 10ccm $^1/_{256}$n. HCl.

v = 768 w = 600 Ohm

Zeit in Minuten	a in mm	Molek. Leitfähigkeit
1	590	171.5
2	587	
5	587	169.4
10	587	
50	585	167.9
95	585	
15 Stunden	585	

Da auch hier ein konstanter Wert sehr rasch erreicht wird — die Differenz von 3.6 Einheiten liegt innerhalb der Fehlergrenzen — so findet demnach auch hier keine Rückisomerisation statt.

Da die Leitfähigkeit von NaCl bei $v = 768$ und $t = 25^0$ $\mu = 117.5$ ist, so muss der Ueberschuss von 50.4 Einheiten gleich der elektrischen Leitfähigkeit des in Freiheit gesetzten Isonitrokörpers gesetzt werden. (Die Verschiedenheit dieses Resultats von dem bei der Messung des freien Nitrokörpers gefundenen ist auf Rechnung der bei mehrfachen Umsetzungen bei so hohen Verdünnungen nicht zu vermeidenden Fehler zu setzen.)

II. Nitroaceton

$CH_3COCH:NOOH$.

zeigt ganz ähnliche Verhältnisse wie Nitroacetophenon und dürfte demnach wahrscheinlich thatsächlich Isonitroaceton sein; jedoch wird die Genauigkeit und Sicherheit der Messungen durch die Zersetzlichkeit des Körpers stark beeinträchtigt.

Das Isonitroaceton-Ammonium, welches mir von Herrn *A. Lucas* übergeben wurde, ergab eine gelbe Lösung von neutraler Reaktion und deutlicher Färbung mit Eisenchlorid; es war frei von salpetriger Säure.

Leitfähigkeit bei 0^0 und $v = 32 : \mu = 47.1$
Zersetzung durch Zusatz von 10 ccm $^1/_{32}$ n. HCl.

$v = 64$	$t = 0^0$	$w = 70$ Ohm
Zeit in Minuten	a in mm	Molek. Leitfähigkeit
1	547	117.0
2	540	115.0

Zeit in Minuten	a in mm	Molek. Leitfähigkeit
3	538	113.1
4	536	112.2
5	534	111.3
10	527	108.2
15	525	107.3
25	522	konstant 106.0
40	522	

Nach zweistündigem Erwärmen auf 25^0 ergab eine Messung bei dieser Temperatur $\mu = 176.5$, während sich für NH_4Cl bei $v = 64$ und $t = 25^0$ ergiebt $\mu = 129.8$.

Diese für Nitroaceton ermittelten Werte, die freilich wegen der Zersetzlichkeit des freien Nitroacetons nur annähernd genau stimmen, zeigen wenigstens mit Sicherheit, dass nach dem Säurezusatz in der Lösung ausser NH_4Cl noch eine andere stark leitende Substanz, also freies Isonitroaceton vorhanden war; auch gab die Lösung andauernd intensive Eisenchloridreaktion, reagierte sauer und schied aus Jodkalium-Stärke ziemlich viel Jod ab. Ob diese Jod-Ausscheidung auf salpetrige Säure zurückzuführen ist, oder ob das Isonitroaceton, im Gegensatz zu den andern von mir untersuchten Isonitrokörpern, wie salpetrige Säure wirkt, müssen spätere Versuche des Herrn *Lucas* ergeben.

Aliphatische Dinitrokörper.

I. Dinitromethan $CH_2(NO_2)_2$.

Es wurde in Form seines Kaliumsalzes nach der Methode von *Villiers*[1]) dargestellt. Aus α-Di-

[1]) Bull. 41. 282.

bromhydrin und conc. Salpetersäure wurde zuerst Monobromdinitromethan gewonnen, dieses in das Kaliumsalz übergeführt, und letzteres, nach dem Umkrystallisieren, mit Schwefelwasserstoff nach den Angaben des oben genannten Autors behandelt, bis die intensiv gelben Krystalle des bromierten Produktes in einen hellgelben Niederschlag des Dinitromethankaliums verwandelt waren und die überstehende Flüssigkeit dauernd dunkelbraun gefärbt blieb. Alsdann wurde das Dinitromethankalium durch Lösen in Wasser von dem gleichzeitig ausgeschiedenen Schwefel befreit und durch Umkrystallisieren solange gereinigt, bis es bromfrei war und bei 204° explodierte.

Dinitromethankalium reagiert neutral, giebt aber im Gegensatz zu den Salzen der Mononitroparaffine keine Eisenchloridreaktion; in reinem Zustand zeigt es auch keine Ausscheidung mit Jodkaliumstärke und Essigsäure. Durch Ansäuren der wässrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten dieses sorgfältig getrockneten Aetherextrakts im Vacuum wird aus dem Kaliumsalz das Dinitromethan als eine wasserhelle, saure Flüssigkeit erhalten, die gleichfalls nicht auf Eisenchlorid einwirkt und mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge sofort Dinitromethankalium regeneriert.

Leitfähigkeitsversuche.

a) Leitfähigkeit des Kaliumsalzes bei 0°.

$v = 32$ $\mu = 56.8$

b) Leitfähigkeit von ($^1/_{32}$n.CHN_2O_4K + $^1/_{32}$n.HCl).

$\upsilon = 64$ w = 50 Ohm t = 0^0

Zeit in Minuten	a in mm	Molek. Leitfähigkeit
1	499	96.7
2	496	95.7
3	493	94.4
4	492	
5	492	94.0
10	487 konstant	
15	487 konstant	92.2

Nach 1 stündigem Erwärmen auf 25^0 und Wiederabkühlen bei 0^0 gemessen.

Gefunden: Berechnet für KCl($\upsilon = 64, t = 0^0$)

$\mu = 92.2$ $\mu = 72.6$

Differenz = 19.6

Die Lösung war nahezu farblos, reagierte sauer, und enthielt keine salpetrige Säure, konnte also nur den Isodinitrokörper und kein Zersetzungsprodukt desselben enthalten.

Dieser Versuch zeigt, dass bei der Zersetzung des Dinitromethan-Kaliums durch Salzsäure keine Isomerisation zu einem indifferenten echten Nitrokörper stattfindet; der schwache Rückgang von a ist auf Temperaturverschiedenheiten zurückzuführen; die Differenz von 19.6 bei $\upsilon = 64$ und 0^0 zwischen dem berechneten und dem gefundenen Wert ist also als die Leitfähigkeit des Dinitromethans anzusprechen, welches danach vielmehr „Isodinitromethan" ist. Diese auffallende Thatsache, dass Dinitromethan (im Gegensatz zu Dinitroäthan) eine Säure ist, wird durch folgenden Versuch bestätigt.

Versuch mit dem Silbersalz bei 0°.

Aus dem Kaliumsalz wurde durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat in konzentrierter Lösung das Dinitromethansilber gefällt und durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser in tafelförmigen, grünlich schimmernden, am Licht unbeständigen Krystallen rein erhalten[1]). Seine Löslichkeit in Wasser ist so beträchtlich, dass sich gerade noch $^1/_{32}$ n.Lösung darstellen lässt. Dieselbe reagiert neutral, ist von grünlichgelber Farbe, giebt keine Eisenchlorid- und keine Salpetrigsäure-Reaktion.

a) Leitfähigkeit des Silbersalzes bei 0°.

$v = 32$ $\mu = 48.2$.

b) Leitfähigkeit des Dinitromethans

erhalten durch Zusatz von 10 ccm $^1/_{32}$ n.HCl; dabei fällt Chlorsilber quantitativ aus, wodurch jedoch die Messung nicht beeinträchtigt wird.

$v = 64$ $w = 300$ Ohm $t = 0^0$

Zeit in Minuten	a in mm	Molek. Leitfähigkeit
1	498	22.5
3	492	21.9
5	487	21.5
10	485	21.3
60	484 konstant	21.2

Auch hierbei tritt keine Rückisomerisation auf; in der Lösung konnte weder Silber noch Chlor nachgewiesen werden, und da auch keine salpetrige Säure vorhanden war, so stellt der gefundene Wert

[1]) Vergl. Duden, Ber. 26. 3007.

die Leitfähigkeit des offenbar nur in einer sauren Form existierenden Dinitromethans bei 0^0 und $v = 64$ dar.

Leitfähigkeit abgeleitet aus dem Silbersalze $\mu = 21.2$, Leitfähigkeit abgeleitet aus dem Kaliumsalze $\mu = 19.6$, was eine genügende Uebereinstimmung sein dürfte.

Leitfähigkeit des Dinitromethans bei verschiedenen Verdünnungen und $t = 0^0$.

	aus Dinitromethansilber + Salzsäure		
v	μ	100 m	100 k
64	21.2	8.96	0.01379
128	29.3	12.38	0.01367
256	41.0	17.32	0.01417
512	54.5	23.03	0.01346

Neuere, im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche[1]) ergaben in Übereinstimmung mit analogen bei den Oximidoketonen gemachten Erfahrungen ein Ansteigen der Affinitätskonstante mit der Temperatur, wie dies klar aus einem Vergleich der vorangehenden Tabelle mit der folgenden hervorgeht. Die Zahlen gelten für 25^0;

v	μ	100 m	100 k
64	46.8	12.67	0.02872
128	63.0	17.05	0.02738
256	83.6	22.63	0.02584
512	110.6	29.93	0.02509

[1]) Die dabei erhaltenen Leitfähigkeitswerte wurden mir von Herrn Professor Hantzsch gütigst mitgeteilt.

sie wurden erhalten aus dem System ($^1/_{32}$ n.$CHNO_2$ NOOK + $^1/_{32}$ n.HCl = $^1/_{64}$ n.$CHNO_2NOOH$ + KCl) wobei für das Kaliumsalz μ_{32} = 101.6 gefunden war. Diesem Verhalten entspricht auch ein abnorm hoher Temperaturkoeffizient, der nach der Formel $\beta = \frac{\mu_{25} - \mu_0}{\mu_{25} \cdot 25}$ berechnet sich im Mittel zu 0.02038 ergab, während z. B. derjenige der Salzsäure gleich 0.0144 ist.

II. Monobromdinitromethan

$CHBr(N_2O)_2$.

Es wurde dargestellt nach den Angaben *Aschan*'s[1]) durch Behandeln von α-Dibromhydrin mit Salpetersäure vom sp. Gew. 1. 48. Das aus dem Rohprodukt durch Kaliumäthylat gefällte und durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigte Kaliumsalz ergab bei 0° und v_{32}, μ = 52.7 und war anscheinend rein. Es gab keine Eisenchloridreaktion und mit Jodkaliumstärke nur eine Dunkelfärbung, die bei kurzem Stehen wieder verschwand, also wohl nicht auf salpetrige Säure zurückzuführen ist.

Leitfähigkeit des Bromdinitromethans.

Freies Bromdinitromethan lässt sich zufolge den Literaturangaben wegen seiner Leichtzersetzlichkeit nicht isolieren. Deshalb wurde die Leitfähigkeit der Lösung ($^1/_{32}$ n.$CKBrN_2O_4$ + $^1/_{32}$ n.HCl = $^1/_{64}$ n.KCl + $CHBrN_2O_4$) untersucht. Es ergab sich μ_{64} = 92.7, und zwar so rasch, dass hier, wie beim Dinitromethan selbst,

[1]) Ber. 23. 1828.

intramolekulare Umlagerung nicht anzunehmen ist. Dieser Wert blieb ferner auch nach 1 stündigem Erwärmen und Wiederabkühlen auf 0^0 unveränderlich, wonach eine allmähliche Zersetzung des Bromdinitromethans ausgeschlossen erscheint. Somit ergiebt sich nach Abzug der Leitfähigkeit des Chlorkaliums bei 0^0 und $v_{64} : \mu_{64} = 72.6$ die Leitfähigkeit des Bromdinitromethans bei 0^0 und $v_{64} : \mu = 20.1$.

Das bromierte Dinitromethan ist also in wässriger Lösung eine Säure, d. i. ein Isonitrokörper und zwar der Erwartung gemäss etwas stärker als die bromfreie Muttersubstanz; denn die annähernde Gleichheit der Leitfähigkeit kann beim Monobromdinitromethan wegen der geringeren Wanderungsgeschwindigkeit seines Anions nur durch grösseren Dissoziationsgrad veranlasst sein.

Dem Sachverhalt entsprechend, reagierte die intensiv gelbe Lösung auch stark sauer. Aus Jodkaliumstärke schied sie Jod ab; doch dürften in Anbetracht der Konstanz der Leitfähigkeitswerte wohl nur Spuren von salpetriger Säure darin enthalten gewesen sein.

III. Dinitroäthan

$CH_3 . CH(NO_2)_2$

wurde dargestellt nach *Chancels* [1]) Methode aus Methylacetessigester und Salpetersäure vom spez. Gew. 1.35. Das aus dem hierbei erhaltenen Öl mit alkoholischem Kali dargestellte Kaliumsalz wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser in gelben, glänzenden Krystallen vom konstanten Explosionspunkt 155^0

[1]) Compt. rend. 96. 1466.

erhalten. Es zeigte alle von *ter Meer*[1]) beschriebenen Eigenschaften, auch die besonders charakteristische Rotfärbung am Lichte. Eisenchloridreaktion war beim Dinitroäthankalium ebensowenig zu beobachten, wie bei den Salzen der andern untersuchten Dinitrokörper. Durch Versetzen der konzentrierten wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure, Ausschütteln mit Äther, Trocknen und Verdunsten des letzteren wurde auch das Dinitroäthan als farbloses, sich leicht verflüchtigendes Öl erhalten, das mit alkoholischem Kali das gelbe Dinitroäthankalium regenerierte und ohne Wirkung auf Eisenchlorid war.

Leitfähigkeitsversuche bei 0°.

a) Leitfähigkeit des Kaliumsalzes.

Die Lösung war $^1/_{32}$ normal, gelb gefärbt, reagierte neutral und enthielt keine salpetrige Säure.

$$\mu_{32} = 49.7$$

b) Leitfähigkeit von ($^1/_{32}$ n. $C_2H_3K(NO_2)_2$ + $^1/_{32}$ n. HCl).

$v = 64$ $w = 60$ Ohm $t = 0^0$

Zeit in Minuten	a in mm	Molek. Leitfähigkeit
1	447	80.8
2	440	78.5
3	436	77.3
4	433	76.3
5	432	76.2
10	428	74.8
15	428	

[1]) Ann. 181. 7.

Nach 1 stündigem Erwärmen auf 25^0 und Wiederabkühlen ergab eine Messung bei 0^0.

Gefunden:	Berechnet für KCl v_{64} und 0^0.
$\mu = 72.75$	$\mu = 72.6$

Wie man hieraus sieht, verhält sich das Dinitroäthankalium gegen Salzsäure ganz anders als Dinitromethankalium. Das in Freiheit gesetzte Isodinitroäthan isomerisiert sich mit so grosser Geschwindigkeit zu indifferentem Dinitroäthan, dass dieser Vorgang gerade nur noch in seinen letzten Stadien durch die Messungen wahrzunehmen ist. Weitaus die grösste Menge ist schon vor der ersten Minute isomerisiert. Nach Eintritt des chemischen Gleichgewichts ist noch Chlorkalium neben nichtleitendem Dinitroäthan vorhanden.

Kontroltitration.

5 ccm der $^1/_{32}$ Normal-Lösung des Dinitroäthankaliums wurden mit $^1/_{32}$ n. Salzsäure und Methylorange als Indikator titriert. Schon nach Zusatz von 3 ccm der Säure trat der Umschlag ein. Die Rotfärbung verschwand aber sehr rasch wieder, und diese selbe Erscheinung wiederholte sich bei fortgesetztem Eintröpfeln der Säure solange, bis genau 5 ccm, d. h. die äquivalente Menge der Salzsäure zugefügt waren; erst dann blieb die Säurefärbung dauernd bestehen. Da diese Farbenumschläge nur von sehr kurzer Dauer waren, und, obwohl gegen Ende der Titration länger bestehen bleibend, doch im höchsten Fall nur 30 Sekunden währten, so muss auch hiernach beim Dinitroäthan die isomere, saure Form ausserordentlich labil sein,

ganz entsprechend dem raschen Erreichen eines konstanten Endwertes bei dem bei o^0 angestellten Leitfähigkeitsversuch.

Bei der ungeheuer grossen Labilität der sauren Nebenform gelingt es natürlich nicht, dieselbe zu isolieren.

Nebenprodukt bei der Darstellung des Dinitroäthans.

Verwendet man bei der Darstellung des Dinitroäthans 100^0/oige Salpetersäure statt solcher vom sp. Gew. 1.35, so entsteht nach dem Zusatz des Kaliumäthylats neben dem gelben Dinitroäthankalium noch ein weisses, in rhombischen Blättchen krystallisierendes Kaliumsalz, das eine intensive Eisenchloridreaktion zeigt. Dasselbe besitzt keinen Explosionspunkt und liefert mit Silbernitrat ein weisses voluminöses Silbersalz, das sich beim Erhitzen mit Wasser unter Silberabscheidung zersetzt, während das Silbersalz des Dinitroäthans gelb und krystallisiert ist, sowie beim Erhitzen mit Wasser nicht verändert wird. Aus dem weissen Kaliumsalz lässt sich durch Ansäuern seiner Lösung, Ausäthern, Trocknen und Verdunsten des Äthers ein farbloses, sauer reagierendes Öl abscheiden, welches nicht mit Eisenchlorid reagiert, und aus welchem mit alkoholischem Kaliumäthylat das weisse Kaliumsalz regeneriert wird.

Die weitere Untersuchung der Substanz wurde nicht fortgesetzt.

Lebenslauf.

Ich, Albert Veit, Sohn des Kaufmanns David Veit und der Hortense Veit, geb. Isaac, bin am 27. Juli 1875 zu Karlsruhe in Baden geboren. Meine Confession ist die israelitische. Ich besuchte das Realgymnasium meiner Vaterstadt, das ich im Herbst 1893 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Hierauf beschäftigte ich mich auf der technischen Hochschule zu Karlsruhe während 5 Semestern mit allgemein naturwissenschaftlichen und speciell chemischen Studien. Im Sommer-Semester 1896 gehörte ich der Universität Heidelberg an und siedelte im Herbst desselben Jahres zur Beendigung meines Studiums nach Würzburg über. Unter Leitung des Herrn Professors Dr. A. Hantzsch verfasste ich hier von November 1896 bis März 1898 vorliegende Dissertation. Nach Abschluss derselben erhielt ich die vierte Assistentenstelle am chemischen Institut und war während des Sommer-Semesters Privatassistent von Professor Dr. W. Wislicenus. Im Winter-Semester 1898/99 war ich Privatassistent des Herrn Professors Dr. Julius Tafel. Während meiner Studienzeit besuchte ich Laboratorien und Vorlesungen folgender Herren Professoren:

Dr. C. Engler, Dr. H. Bunte, Dr. O. Lehmann, Dr. R. Brauns, Dr. L. Klein, Dr. P. Friedländer, Dr. R. Kast zu Karlsruhe. Dr. Rosenbusch zu Heidelberg. Dr. A. Hantzsch, Dr. W. C. Röntgen, Dr. L. Medicus, Dr. J. Tafel zu Würzburg.

Allen meinen verehrten Herren Lehrern spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.